



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

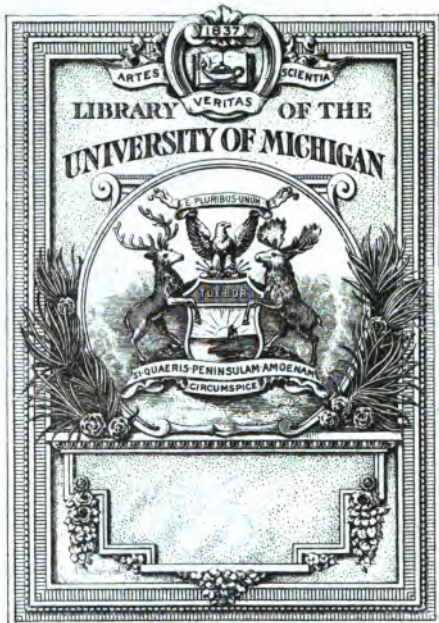
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

**B** 453480



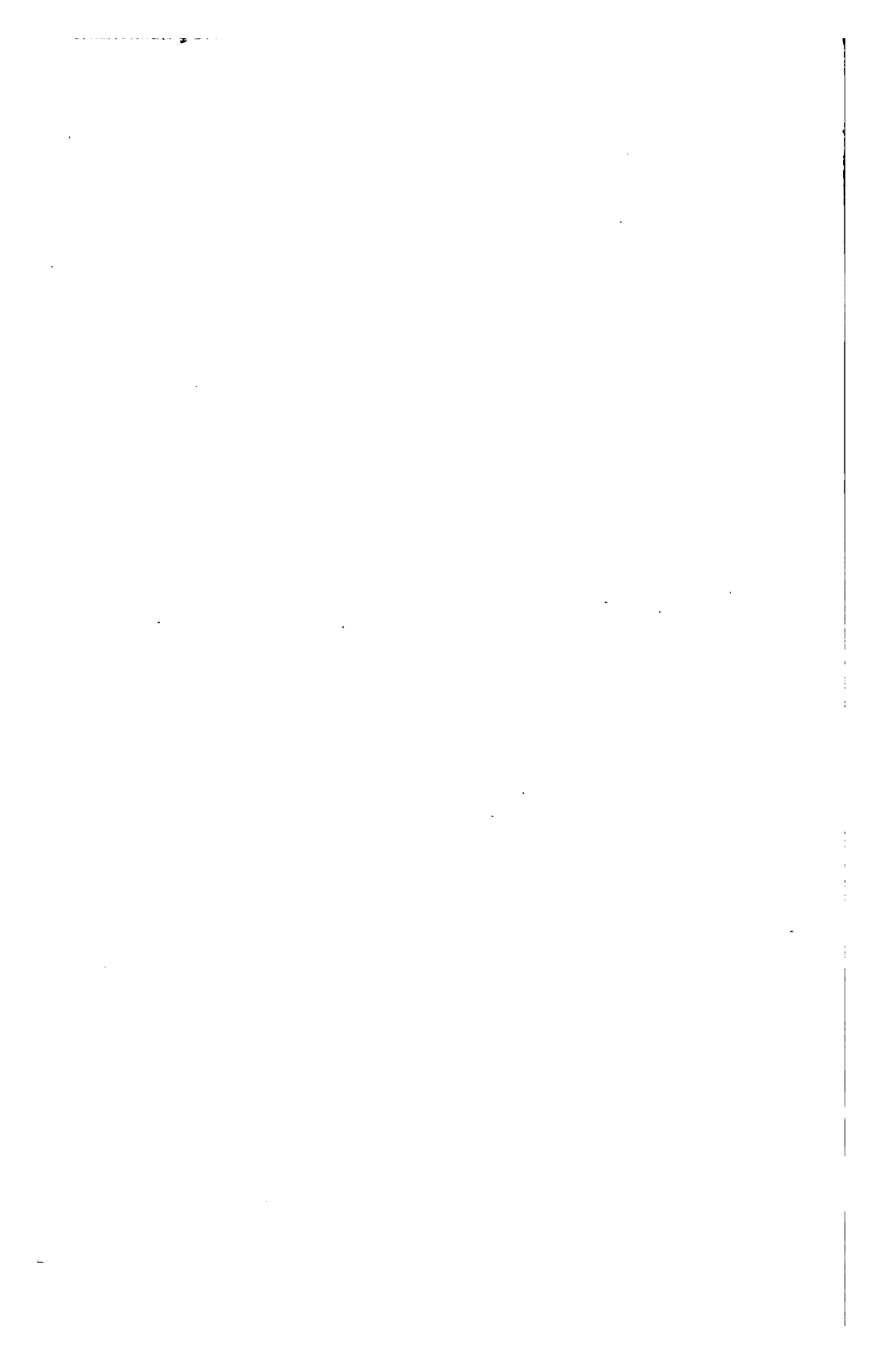
Chemical Library

TP

914

L 963

1900



Die Industrie

des

Steinkohlentheers

und

Ammoniaks

---

---

Abbildungen  
aus dem xylographischen Atelier  
von Friedrich Vieweg und Sohn  
in Braunschweig

---



Die Industrie  
des  
**Steinkohlentheers**  
und 95383  
**Ammoniak**

Von

**Dr. Georg Lunge**

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich

---

**Vierte Auflage**

umgearbeitet und stark vermehrt

von

**Dr. Hippolyt Köhler**

technischem Chemiker für die Industrie des Steinkohlentheers

---

Zweiter Band

**Ammoniak**

---

Mit 82 in den Text eingedruckten Abbildungen

---

(Zugleich als elfte Lieferung von Volley-Engler's Handbuch der chemischen  
Technologie Neue Folge)

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1900

---

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten

---

## V o r w o r t.

---

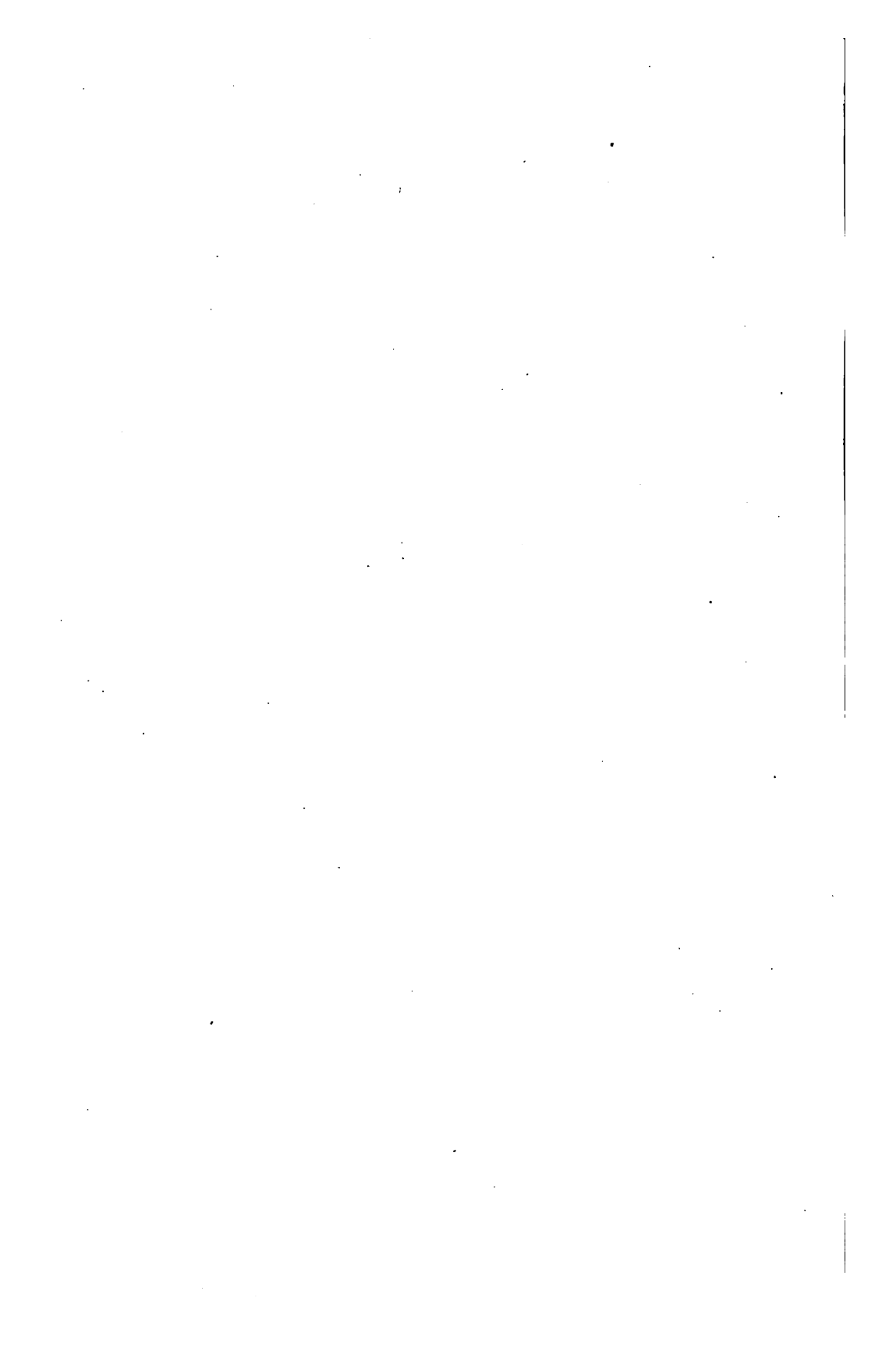
Während der Drucklegung des vorliegenden zweiten Bandes unseres Werkes sind uns noch verschiedene Mittheilungen von Wichtigkeit gemacht worden, welche im Texte verwerthet werden mußten und ein theilweises Umbrechen des fertigen Satzes nothwendig machten. Das Erscheinen des Bandes ist dadurch etwas verzögert worden, aber es wurde uns auch ermöglicht, die Literatur für den ersten Band bis zum 1. März dieses Jahres zu ergänzen und eine größere Anzahl wichtiger Publicationen in den Nachträgen noch niederzulegen.

Besonderen Dank verdient die Verlagsbuchhandlung, welche die nöthigen, theilweise recht störenden Veränderungen bereitwilligst zugelassen hat, sowie die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft, welche der Verlagsbuchhandlung ihre schönen Clichés zur Benutzung überlassen hat, wodurch eine weitere Verzögerung im Erscheinen dieses Bandes erspart geblieben ist.

Wir hoffen, daß auch diesem Bande die gleiche freundliche Beurtheilung beschieden sein möge, welche der erste Band bereits in verschiedenen Besprechungen gefunden hat.

Zürich und Worms, Mitte März 1900.

G. Lunge. H. Köhler.



# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Erstes Capitel. Quellen des Ammoniacs</b> . . . . .	1
<b>Bildung des Ammoniacs</b> . . . . .	1
<b>A. Natürliches Vorkommen von Ammoniac</b> . . . . .	3
<b>B. Bildung von Ammoniac aus dem Stickstoff der Luft</b> . . . . .	4
1. durch Hitze, Electricität zc. . . . .	5
2. „ intermediäre Bildung von Nitriden . . . . .	10
3. „ „ „ „ Cyanüren . . . . .	11
<b>C. Bildung von Ammoniac bei anorganischen chemischen Fabrik-</b> <b>processen</b> . . . . .	20
1. bei der Sodafabrikation . . . . .	20
2. „ „ Fabrikation schwefelsaurer Thonerde . . . . .	21
3. aus Salpeter . . . . .	21
4. „ Reinigungsäure . . . . .	22
<b>D. Ammoniac aus Urin, Spüljauche und anderen thierischen</b> <b>Auswurfsproducten</b> . . . . .	22
1. aus gefaultem Harn . . . . .	22
2. nach Bilange's Verfahren . . . . .	23
3. „ dem Kuenig-Proceß . . . . .	24
4. „ Retjen . . . . .	24
5. „ neueren Patenten . . . . .	25
<b>E. Ammoniac aus Guano</b> . . . . .	27
<b>F. Ammoniac aus Knochen, Horn, Leder, Wolle, Haaren und</b> <b>anderen thierischen Stoffen</b> . . . . .	28
<b>G. Ammoniac als ein Nebenproduct bei der Zuckersabrikation</b> . . . . .	32
1. aus den Brüden der Verdampfapparate . . . . .	32
2. „ Schlempe und Melasserückständen . . . . .	33
<b>H. Ammoniac aus Torf</b> . . . . .	37
1. Nitrication der Torflager . . . . .	37
2. Verarbeitung auf Ammoniac nach Grouven . . . . .	38
3. „ „ „ „ Runke . . . . .	38
4. „ „ „ „ Pieper . . . . .	41
Wirthschaftlicher Werth der Torfdestillation . . . . .	43
<b>I. Ammoniac aus bituminösen Schieferen</b> . . . . .	43
Ausbeutezahlen . . . . .	43
Productionsverhältnisse der schottischen Schieferindustrie . . . . .	44

	Seite
<b>K. Ammoniak aus Kohlen</b> . . . . .	45
Stickstoffgehalt der Kohlen . . . . .	45
Verwerthung desselben als Ammoniak . . . . .	46
Vertheilung der englischen Production an Ammoniumsulfat auf die verschiedenen Industriezweige . . . . .	47
Mögliche Production von Ammoniak aus Kohle . . . . .	47
Bedarf der Landwirtschaft an Ammoniakstickstoff . . . . .	48
Preis des schwefel sauren Ammoniaks im Vergleiche zu Natron- salpeter . . . . .	48
Einfuhr Deutschlands an Chilealpeter und Ammoniaksalzen . . . . .	48
Production von schwefel saurem Ammoniak . . . . .	49
Düngewerth des schwefel sauren Ammoniaks im Vergleiche zu Chile- salpeter . . . . .	49
1. Erzeugung von Ammoniak bei der Leuchtgasfabrikation . . . . .	50
Ausbringen von Ammoniak aus den Kohlen . . . . .	51
Verfahren zur Vermehrung des Ausbringens mit Kalk . . . . .	55
Mit Wasserstoff . . . . .	58
" Wasserdampf . . . . .	58
Ammoniak unmittelbar aus Leuchtgas ohne Scrubber (durch Superphosphat) . . . . .	59
Ammoniak aus gebrauchter Gasreinigungsmasse . . . . .	60
2. Erzeugung von Ammoniak durch Behandlung von Stein- kohlen oder bituminösem Schiefer mit Wasserdampf . . . . .	60
Verfahren von Young und Veilby . . . . .	61
" " Mond . . . . .	64
Andere Verfahren . . . . .	68
3. Ammoniak aus Koksöfen . . . . .	69
Neuere Condensationsapparate . . . . .	70
Scrubberanlage für Koksöfen . . . . .	72
4. Ammoniak aus Hohfengasen . . . . .	73
Ältere Patente . . . . .	73
Abdie-Proceß . . . . .	74
Gaskühler und Wascher . . . . .	75
Neuere Patente . . . . .	77
5. Ammoniak aus Generatorgasen . . . . .	78
Mögliche Production Englands an Ammoniumsulfat bei Ver- gasung aller als Brennmaterial dienenden Steinkohle . . . . .	78
6. Ammoniak aus Rauchgasen . . . . .	78
<b>Zweites Capitel. Die Zusammensetzung und Analyse des Ammoniak- wassers und die Eigenschaften seiner Bestandtheile</b> . . . . .	80
Zusammensetzung des Ammoniakwassers . . . . .	80
1. Aus Gasfabriken . . . . .	80
a) flüchtige Bestandtheile . . . . .	80
b) fixe Bestandtheile . . . . .	81
Tabellen über Zusammensetzung verschiedener Gaswässer . . . . .	82
2. Aus Gasfabriken, Koksöfen, Hohföfen, Schieferdestillationen und Knochenkohlefabriken . . . . .	86

	Seite
Werthbestimmung des Ammoniakwassers . . . . .	88
a) durch das Aräometer . . . . .	88
b) „ directe Titration . . . . .	89
c) „ Destillation . . . . .	91
d) „ das Azotometer . . . . .	93
e) Gesamtanalyse . . . . .	94
Bestimmung des Ammoniaks in gebrauchter Gasreinigungsmasse . . . .	97
Eigenschaften des Ammoniaks und seiner technisch wichtigen Salze . . .	97
Ammoniak . . . . .	97
Kohlensaures Ammoniak . . . . .	104
Schwefelammonium . . . . .	108
Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium) . . . . .	108
Cyanammonium . . . . .	109
Chlorammonium (Salmiak) . . . . .	109
Schwefligsaures Ammoniak . . . . .	110
Schwefelsaures Ammoniak . . . . .	110
<b>Drittes Capitel. Die Verarbeitung des Ammoniakwassers . . . . .</b>	<b>112</b>
Aufbewahrung des Ammoniakwassers und Trennung vom Theer . . . . .	112
Verarbeitung ohne Destillation (directe Sättigung) . . . . .	113
Verarbeitung des Gaswassers durch Destillation . . . . .	115
Verwendung des Kalks . . . . .	116
Wirkung des Kalks . . . . .	117
Verwendung von Magnesia . . . . .	118
Verwendung von Nagnatron . . . . .	119
Art der Erhitzung der Blasen . . . . .	119
Sicherheitsventile . . . . .	120
<b>I. Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser . . . . .</b>	<b>120</b>
Solway's Apparat . . . . .	121
Grüneberg's Apparat . . . . .	123
Grüneberg und Blum's Apparat . . . . .	124
Girzel's Apparat . . . . .	126
Apparat der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actien- gesellschaft . . . . .	127
Rentabilitätsberechnung für concentrirtes Ammoniakwasser . . . . .	132
Bei der Ammoniakfabrikation verwendete Apparate . . . . .	133
Schlußbemerkungen . . . . .	133
Werthbestimmung von concentrirtem Ammoniakwasser . . . . .	133
<b>II. Fabrikation von Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) . . . . .</b>	<b>134</b>
Apparat von Eivers und Müller-Pack . . . . .	135
Apparat der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actien- gesellschaft . . . . .	138
Apparat von Girzel . . . . .	146
„ „ Feldmann . . . . .	147
„ „ Solway u. Co. . . . .	148
„ „ A. Mallet . . . . .	150
Andere Patente . . . . .	152
Transport von Salmiakgeist . . . . .	153
Eigenschaften und Anwendung des Salmiakgeistes . . . . .	153
Prüfung des Salmiakgeistes . . . . .	154

	Seite
III. Fabrication von wasserfreiem, flüssigem Ammoniat . . .	155
Reinigung des Ammoniatgases . . . . .	155
Comprimiren des Ammoniatgases . . . . .	156
Apparat der Maschinenfabrik Germania vorm. J. Schwalbe u. Sohn . . . . .	156
Aufbewahrung und Transport von flüssigem Ammoniat . . . . .	157
Explosionsicherheit der Transportgefäße . . . . .	157
Eigenschaften und Verwendung des flüssigen Ammonials . . . . .	158
Zusammensetzung . . . . .	158
Werthbestimmung . . . . .	159
IV. Fabrication von schwefelsaurem Ammoniat . . . . .	161
Geschichtliches . . . . .	161
Apparat zu Old Ford Road . . . . .	162
" " Silbertown . . . . .	165
" " Becton . . . . .	167
" von A. Mallet . . . . .	168
Coffey's Blase . . . . .	173
Grüneberg's Apparat . . . . .	177
Betriebsresultate mit demselben . . . . .	179
Apparat von Grüneberg und Blum . . . . .	181
Betriebsresultate mit demselben . . . . .	184
Apparat der Berlin = Anhaltischen Maschinenbau = Actien = gesellschaft . . . . .	184
Feldmann's Apparat . . . . .	185
Vorthelle desselben gegenüber dem alten System . . . . .	188
Girzel's Apparat . . . . .	189
Andere Apparate . . . . .	190
Apparate für Verarbeitung von Cloafeninhalt . . . . .	191
Von P. Mallet . . . . .	192
Von Lencauhez . . . . .	194
Neuere Patente . . . . .	196
Sättigungsapparate . . . . .	197
Construction derselben . . . . .	197
Apparat von Wilton . . . . .	200
" " A. Sauer . . . . .	200
" " Colson . . . . .	202
" " Ellery . . . . .	202
Wahl der Schwefelsäure . . . . .	203
Entfernung des Schwefelarsens . . . . .	203
Verwendung von Theerreinigungssäure . . . . .	203
" " schwefliger Säure . . . . .	204
" " Kieserit . . . . .	204
Verwerthung des Destillationsrückstandes . . . . .	204
Abdampfpfannen . . . . .	205
Verhütung einer Belästigung durch schädliche Gase und Abgangs- flüssigkeiten . . . . .	205
1. Ankunft, Translocation und Aufbewahrung des Gas- wassers . . . . .	205
2. Lecke in den Apparaten . . . . .	206
3. Abwässer von den Blasen . . . . .	206
Zusammensetzung derselben . . . . .	207
Untersuchung derselben . . . . .	209



	Seite
4. Behandlung des Condenswassers von der Ammoniakdestillation . . . . .	209
Beseitigung desselben . . . . .	210
5. Behandlung der bei der Sättigung entweichenden Gase und Dämpfe . . . . .	210
Verbrennung des Schwefelwasserstoffs . . . . .	211
Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation . . . . .	212
Verarbeitung auf Schwefel (Claus'sches Verfahren) . . . . .	213
Absorption durch Eisenoxyd . . . . .	217
Geruch beim Verdampfen der Lösungen . . . . .	220
Einrichtungen englischer Fabriken ad 1 bis 5 . . . . .	220
Rentabilitätsberechnung der Verarbeitung des $H_2S$ auf Schwefelsäure . . . . .	221
Verwerthung des Schwefels im Gaswasser nach Kunheim u. Co. . . . .	221
Entschwefelung des Gaswassers durch Gasreinigungsmasse nach Wolfrum . . . . .	223
Beseitigung der Sulfide und des Rhodans beim Reinigen des Rohgases . . . . .	223
Anderweitige Vorschläge zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak	224
Schwefelsaures Ammoniak des Handels . . . . .	225
Eigenschaften, Gehalt, Verunreinigungen . . . . .	225
Statistik . . . . .	225

**Viertes Capitel. Fabrication der technisch wichtigen Ammoniaksalze. . . . .** 228

1. Salmiak (Ammoniumchlorid). Geschichtliches . . . . .	228
Fabrication . . . . .	229
Wahl der Apparatur . . . . .	229
Verschiedene Verfahren . . . . .	230
Gewinnung aus Abfalllaugen des Ammoniakfodaprocesses . . . . .	233
Rohsalmiak . . . . .	237
Sublimation . . . . .	237
Entfernung des Eisens . . . . .	240
KrySTALLISIRTER Salmiak . . . . .	241
Comprimirter Salmiak . . . . .	241
Verwendung des Salmiaks . . . . .	242
2. Fluorammonium. Eigenschaften . . . . .	242
Darstellung und Verwendung . . . . .	243
3. Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium), Verwendung . . . . .	243
Synthetische Gewinnungsmethoden . . . . .	243
Gewinnung aus Gaswasser und Gasreinigungsmasse . . . . .	245
4. Kohlen-saures Ammoniak. Verschiedene Sorten . . . . .	248
Fabrication . . . . .	249
Reinigung . . . . .	251
Anderweitige Methoden . . . . .	252
5. Salpétrig-saures Ammoniak . . . . .	255
6. Salpéter-saures Ammoniak . . . . .	255
Eigenschaften und Anwendung . . . . .	256
Fabrication . . . . .	256
7. Phosphor-saures Ammoniak . . . . .	261
8. Chrom-saures Ammoniak . . . . .	262

	Seite
9. Essigsaures Ammoniak . . . . .	262
10. Oxalsaures Ammoniak . . . . .	263
<b>Schluß. Nachweisung und Bestimmung des freien und gebundenen Ammoniaks . . . . .</b>	<b>263</b>
Durch Reagentien . . . . .	263
„ das Aräometer . . . . .	264
„ Titration . . . . .	264
„ das Azotometer . . . . .	265
Tabelle hierzu . . . . .	267
Colorimetrische Bestimmung . . . . .	268
<b>Nachträge zum ersten Bande . . . . .</b>	<b>269</b>
Constitution der Steinkohle . . . . .	269
Bildung der Steinkohle . . . . .	270
Verhalten der Steinkohle gegen Brom . . . . .	272
Kohlenproduction der Welt 1899 . . . . .	272
Koksproduction 1899 in England und Amerika . . . . .	272
Leuchtgas aus Koksöfen . . . . .	273
Erzeugung von Theer in den Leuchtgasfabriken . . . . .	273
Alkohol aus Koksöfengasen . . . . .	273
Koksöfen mit Nebenproductengewinnung in Oberschlesien . . . . .	274
Neuere Patente über Koksöfen . . . . .	275
Otto-Defen mit Gasfeuerung . . . . .	276
Semet-Solvay-Defen, Ausbeuten . . . . .	277
Verwendung von Delgastheer . . . . .	277
Hohofentheer . . . . .	278
Aromatisirung von Mineralölen u. . . . .	278
Aromatische Additionsproducte . . . . .	278
Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, Herstellung . . . . .	278
Naphthalinhydrür . . . . .	279
Methylnaphthaline . . . . .	279
Diphenylhydrüre . . . . .	279
Pyren, Constitution . . . . .	279
Reten, „ Gewinnung aus Steinkohlentheer . . . . .	279
Phenol, Eisenchloridreaction . . . . .	280
Anilin, Vorkommen im Braunkohlentheer . . . . .	281
Theorie der Theerbildung . . . . .	281
Brennwerth des Steinkohlentheers . . . . .	282
Klebemasse für Pappdächer . . . . .	282
Herstellung von Dachpappe . . . . .	282
Steinkohlentheer, Reinigung vor der Destillation . . . . .	282
Theerdestillation; Verwendung von Vorwärmmern . . . . .	283
Continuirliche Theerdestillation . . . . .	283
Pech; Verwendung in der Briquette-Industrie . . . . .	284
Dörrit . . . . .	284
Schwefel; Versezung durch Hitze . . . . .	285
Schwefel zur Desinfection . . . . .	285
Kresol; Trennung der isomeren . . . . .	285
Metakresol; synthetisches . . . . .	285
Carbolsäure; Analyse . . . . .	286
„ Anwendung . . . . .	286
Naphthalin; Anwendung . . . . .	286

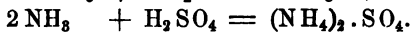
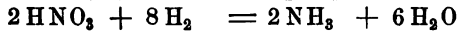
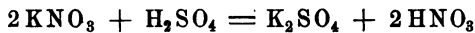
	Seite
Pyridinbasen; Anwendung . . . . .	287
Pyridin; Nachweis . . . . .	287
Benzol und Naphta; Anwendung . . . . .	287
Benzol als Denaturierungsmittel . . . . .	287
Ämtliche Untersuchung desselben . . . . .	288
Ruß; Herstellung aus Benzol . . . . .	288
Spiritusglühlampe . . . . .	288
<b>Nachträge zum zweiten Bande . . . . .</b>	<b>290</b>
Ammoniak bei der Fäulniß . . . . .	290
"    aus Torf . . . . .	290
"    "    bituminösen Schiefen . . . . .	290
"    "    Hohofengasen . . . . .	290
Werthbestimmung des Ammoniakwassers . . . . .	290
Benutzung von Kalk bei der Destillation von Ammoniakwasser . . . . .	290
Herstellung von Salmiakgeist . . . . .	291
Ammoniumperfsulfat . . . . .	291
<b>Autorenregister . . . . .</b>	<b>292</b>
<b>Sachregister . . . . .</b>	<b>313</b>



## Erstes Capitel.

### Quellen des Ammoniaks.

Ammoniak bildet sich in vielen Fällen, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Entstehungszustande zusammentreffen; dieser Zustand braucht sogar nur bei einem dieser Körper vorhanden zu sein. So bildet sich z. B. Ammoniak, wenn ein Gemenge von Wasserstoff mit „salpetrigen Dämpfen“, d. i. Gemengen der Oxide des Stickstoffs, durch ein mit porösen Substanzen (am besten Platinschwamm) gefülltes, schwach erwärmtes Rohr geleitet wird; kalter Platinschwamm erhitzt sich in einem solchen Gemenge zum Glühen und bewirkt die Verbindung von N und H zu  $\text{NH}_3$  mit großer Festigkeit. Namentlich bewirkt aber Wasserstoff im Entstehungszustande die Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure oder salpetriger Säure, wozu man den Wasserstoff durch Aluminium oder Zink oder durch ein Gemenge von Zink und Eisen in Freiheit setzt. Wie R. Ulfsch<sup>1)</sup> gezeigt hat, ist man sogar im Stande, durch Eisen, allein im sehr fein vertheilten Zustande (als ferrum reductum), und verdünnte Schwefelsäure die Salpetersäure vollständig in Ammoniak überzuführen; beim Erwärmen auf  $60^\circ$  verläuft die Reaction glatt und ohne Bildung von salpetriger Säure nach folgenden Gleichungen:

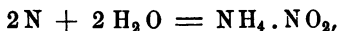


Die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak ist eine so vollständige, daß diese Methode schon seit langer Zeit zur quantitativen Bestimmung der Nitrate angewendet worden ist.

In concentrirten Lösungen bewirkt Eisen allein die Zerlegung von Salpeter zu Ammoniak in Gegenwart von ägenden Alkalien<sup>2)</sup>. Auch Schwefelnatrium liefert bei Gegenwart von Natronhydrat mit Salpeter erhitzt Ammoniak; die näheren Bedingungen dieser in der Fabrication von Negnatron sehr wichtigen Reaction sind von Lunge und Smith genau studirt worden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, 175; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref., S. 585. — <sup>2)</sup> Lunge, Chem. Znd. 1883, S. 302; neue Versuche Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 287. — <sup>3)</sup> Chem. Znd. 1883, S. 298 bis 317.

Der Luftstickstoff vereinigt sich nach Schönbein direct mit den Elementen des Wassers unter Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak:



und zwar tritt diese Reaction, wenn auch in minimalem Maße, bei jeder Verdampfung von Wasser an der Luft ein. Schneller geht die Verbindung von freiem Stickstoff und Wasserstoff unter dem Einflusse des elektrischen Funkens oder der stillen elektrischen Entladung vor sich, jedoch stets in sehr unvollständiger Weise, indem die Gegenreaction der Zersetzung durch diese Agentien bald eintritt. D. Loew<sup>1)</sup> hat beobachtet, daß atmosphärischer Stickstoff durch Platinmohr bei Gegenwart von Natronlauge in salpetrige Säure und Ammoniak übergeführt wird.

Ammoniak entsteht ferner durch die Zersetzung von Cyanverbindungen unter dem Einflusse von Feuchtigkeit. Das cyanfaure Kali zersetzt sich in Lösung sehr schnell unter Bildung von Ammoniak:  $\text{KNCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KHCN} + \text{NH}_3$ . Auch die Cyanüre geben zum Theil ihren Stickstoff bei Berührung mit Wasser, besonders in Form von überhitztem Wasserdampf, als Ammoniak ab; hierauf beruhen verschiedene Vorschläge zur technischen Gewinnung von Ammoniak.

Am wichtigsten für das Naturganze ist die Bildung von Ammoniak bei der Fäulniß aller organischen, stickstoffhaltigen Substanzen, um so mehr, als auch die salpetersauren Salze, welche in der Natur vorkommen, größtentheils wohl durch Drydation von Fäulniß-Ammoniak entstanden sind. Am leichtesten zu verfolgen ist die Ammoniakbildung bei der Zersetzung des Harnstoffs, weil dieser, als Amid der Kohlensäure, nur Wasser aufzunehmen braucht, um in kohlensaures Ammoniak überzugehen:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$ . Aber auch die anderen organischen Stoffe geben bei der Fäulniß ihren Stickstoff entweder ganz oder doch größtentheils in Form von Ammoniak ab.

Am wichtigsten für technische Zwecke ist der Umstand, daß die stickstoffhaltigen organischen Stoffe auch beim Erhitzen unter Luftabschluß, also bei der trockenen Destillation, ihren Stickstoff, allerdings nur theilweise, in Form von Ammoniak entweichen lassen. Trotzdem die thierischen Stoffe weit reicher an Stickstoff als die pflanzlichen sind, so ist es doch ein Abkömmling der Pflanzenwelt, die Steinkohle, welche weitaus das meiste in der Technik verwendete Ammoniak bei ihrer trockenen Destillation behufs Darstellung von Leuchtgas und Koks liefert. Jedoch wird vermuthlich ein großer Theil des Stickstoffs der Steinkohle von den in ihr begrabenen thierischen Ueberresten und von aborbirtem atmosphärischem (also Verwesungs-) Ammoniak stammen (vergl. später bei diesem Abschnitte).

Wir werden nun die verschiedenen technischen Quellen des Ammoniaks besprechen.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1890, S. 1448; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 662.

## A. Natürliches Vorkommen von Ammoniak.

Ammoniak findet sich besonders als kohlensaures Salz fast überall im Boden, im Wasser und der Luft, als Product der Zersetzung organischer Körper, jedoch nur in sehr geringen Mengen, vor. Obwohl das Wachsthum der Pflanzen ganz und gar von dem ihnen auf diesem Wege dargebotenen Ammoniak und der durch dessen Oxydation entstehenden Salpetersäure (mit der durch elektrische Entladungen aus den Luftbestandtheilen direct gebildeten) abzuhängen scheint, so ist doch dieses allverbreitete Ammoniak in so hohem Grade verdünnt, daß eine Gewinnung desselben in Substanz wohl für immer außer Frage zu sein scheint.

In manchen Fällen sammelt sich mehr Ammoniak an bestimmten Stellen an, in Folge der Absorptionsfähigkeit einiger Bodenarten, im Torfe u. s. w. Aber selbst dann scheint es hoffnungslos, dasselbe auf directem Wege gewinnen zu wollen, obwohl dies manchmal indirect möglich wird, wenn die betreffenden Materialien irgend welchen Proceß zur Gewinnung anderer nützlicher Substanzen unterzogen werden, z. B. Torf der trockenen Destillation, um Oel und Paraffin daraus zu gewinnen. In der That scheint die weitaus wichtigste Quelle von Ammoniak, die Steinkohle, ihren Stickstoff größtentheils der Absorptionsfähigkeit einiger Arten von verwesender organischer Substanz für das Ammoniak der Luft, und das in ihrer eigenen Masse gebildete, zu verdanken.

Eine directere Gelegenheit zur Ammoniakgewinnung bietet sich, wenn unter begünstigenden Umständen die bei der Zersetzung organischer Substanzen gebildeten Ammoniaksalze nicht wie gewöhnlich verdünnt und überall hin zerstreut werden, sondern sich sammeln und concentriren können. So findet sich Ammoniumcarbonat in Substanz in den Guanolagern an der Westküste von Südamerika, zuweilen in so großen Mengen, daß es nach Europa ausgeführt werden kann. Solches Ammoniaksalz kam zuerst 1848 nach Deutschland; die Analyse eines Mustere zeigt, daß es im Wesentlichen aus Ammoniumbicarbonat, gemischt mit etwas unlöslicher Substanz, bestand.

Natürliches Ammoniumsulfat findet sich in den toskanischen „suffioni“ und bildet ein Nebenproduct der Fabrication von Vorkäure. Es findet sich auch in großen Mengen in dem die Lagunen umgebenden Boden, und kann vielleicht durch Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie in den die toskanischen Berge bildenden Gesteinen entstanden sein. Bei einem zu Travale angestellten Versuche lieferten vier Suffioni in 24 Stunden 5 Tonnen Salze, bestehend aus 150 kg Vorkäure,  $1\frac{1}{2}$  Tonnen Ammoniumsulfat,  $1\frac{3}{4}$  Tonnen Magnesiumsulfat und  $\frac{3}{4}$  Tonnen Eisen- und Mangansulfat. Nicht ganz unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Ammoniak kommen aus dieser Quelle in den Handel.

Natürlicher Salmiak, zusammen mit Ammoniumsulfat, wird zuweilen in der Nähe von Vulkanen, wie Vesuv und Aetna, gesammelt. Dieses Vorkommen ist nie von Bedeutung, aber man behauptet, daß das Wort „Ammoniak“ von „sal armeniacum“ oder „armoniacum“ herstamme, das heißt, von Salmiak, der an den armenischen Vulkanen gesammelt wurde. Da jedoch der arabische

Chemiker Geber schon im 8. Jahrhundert n. Chr. Salmiak aus Urin und Kochsalz auf dem noch jetzt im Orient gebräuchlichen Wege darstellte, so scheint es sehr zweifelhaft, daß das „sal armoniacum“ wirklich als vulcanisches Product anzusehen ist.

Chlorammonium ist auch im Carnallit von Staffurt aufgefunden worden. Nach W. Diehl<sup>1)</sup> enthält roher Carnallit von Staffurt 0,015 Proc., im künstlichen Staffurter Carnallit wiesen Reimke<sup>2)</sup> 0,8 Proc., Tröger 4,82 Proc. und Stolle 3,8 Proc. Chlorammonium nach<sup>3)</sup>. Weiser, roher Carnallit von Leopoldshall enthielt nach Reimke 0,25 bis 0,27 Proc., bunter dagegen nur 0,09 Proc. Chlorammonium. Bereits früher war von A. Vogel<sup>4)</sup> gefunden worden, daß das Steinsalz von Hall, sowie das Kochsalz der Salinen von Dürkheim, Rissingen u. Chlorammoniumhaltig ist.

Friedel und Pisani<sup>5)</sup> entdeckten im Apophyllit 0,33 bis 0,51 Proc. Ammoniak, ein Vorkommen, das auch von Lücke für den Apophyllit vom Harze bestätigt worden ist. Im nordischen Urgesteine finnischen und scandinavischen Ursprunges fand endlich Erdmann<sup>6)</sup> Ammoniak. Die Quelle des Ammoniak im Carnallit ist natürlich eine untergegangene Meeresfauna; den Ammoniakstickstoff im Urgesteine dagegen glaubt Erdmann nach Bildung und Lagerung dieser Gesteine als „Urstickstoff“ ansprechen zu müssen, welcher für die Entwicklung der Pflanzenwelt von größter Bedeutung gewesen sein muß. Das Vorkommen des Ammoniak im Urgesteine ist eine Thatsache, mit der, nach Erdmann, auch gegenwärtig die Landwirtschaft zu rechnen habe.

Alle diese natürlichen Vorkommen des Ammoniak spielen gegenüber der künstlichen Erzeugung desselben und seiner Salze keine bemerkenswerthe Rolle. Jedenfalls stammt nur eine im Verhältnisse sehr kleine Menge des im Handel zu findenden Ammoniak von solchem natürlichem Vorkommen.

## B. Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß Ammoniak direct aus seinen Elementen gebildet werden kann, besonders durch die elektrische Entladung<sup>7)</sup>; auch bei der Verbrennung eines Gemisches von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (Caussure). Aber in diesen Fällen ist die umgekehrte Reaction, das ist die Zersetzung des Ammoniak durch Wärme und Electricität, weit mächtiger (s. u.), so daß es als hoffnungslose Aufgabe erscheint, Ammoniak unmittelbar aus dem atmosphärischen Stickstoff darzustellen, wenn sich nicht eine ganz besondere Wirkung auffinden läßt, durch welche die Bildung des Ammoniak begünstigt, und seine Zersetzung verhindert wird. In dieser Beziehung sind schon öfters sehr zuversichtliche Behauptungen von verschiedenen Erfindern aufgestellt worden; aber es ist nie etwas dabei herausgekommen. Gleichwohl hat das Bestreben,

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1889, S. 64. — <sup>2)</sup> Ibid. 1891, S. 715. — <sup>3)</sup> Zeitshr. f. angew. Chem. 1891, S. 625. — <sup>4)</sup> Ibid. — <sup>5)</sup> Bull. soc. franç. de minéral. 1894, p. 142. — <sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 1710. — <sup>7)</sup> Bergl. Donkin, Proc. Royal Soc. 21, 281.



den Stickstoff der Luft zwecks Gewinnung von Ammoniak oder Cyaniden zu verwenden, auch in den letztverfloffenen zehn Jahren eher zu als abgenommen, was aus der reichhaltigen Patentliteratur hervorgeht. In wie weit der Erfolg dieser Bemühungen dem Aufwande an Zeit und Geld entspricht, läßt sich zur Zeit noch nicht übersehen. Nach einem Vortrage von P. Truchot<sup>1)</sup> auf dem Congresse für angewandte Chemie in Wien vom Jahre 1898 haben indessen die bisher ausgeführten Versuche zur synthetischen Darstellung des Ammoniaks noch nicht zu einem entscheidenden, für die Praxis brauchbaren Resultate geführt. Immerhin wollen wir die einschlägige Literatur hier auszugsweise anführen. Mit L. Mond<sup>2)</sup> können wir die hierhergehörigen Verfahren und Versuche naturgemäß in folgende drei Classen eintheilen:

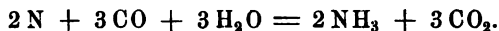
1. Verfahren, welche die Verbindung des nascenten Wasserstoffs mit Stickstoff bei hoher Temperatur, oder unter Zuhilfenahme von Electricität, unter Umständen auch in Gegenwart saurer Gase zu erreichen suchen.

2. Verfahren, bei denen erst Nitride gebildet werden und aus diesen durch Einwirkung von Wasserstoff oder Dampf Ammoniak entstehen soll.

3. Verfahren, bei denen die anfangs gebildeten Cyanide durch Dampf in Ammoniak umgesetzt werden.

#### 1. Zuhilfenahme hoher Temperatur, Electricität u.

H. Fleck<sup>3)</sup> beschreibt folgenden Versuch. Wenn Kalkhydrat auf Rothgluth erhitzt wird, so wird sein chemisch gebundenes Wasser abgespalten und ist in diesem Zustande mehr zur Zersetzung geneigt. Wenn daher ein Gemisch von Stickstoff und Kohlenoxyd zu gleicher Zeit zugegen ist, so findet folgende Reaction statt:



Man verwerthet diese Reaction, indem man atmosphärische Luft über in einer eisernen Röhre zur Rothgluth erhitzte Holzkohle führt, das herauskommende Gas durch kochendes Wasser und dann durch ein mit Kalkhydrat gefülltes Porcellanrohr leitet. Wenn man das letztere auf eine „zwischen Dunkelrothgluth und Hellrothgluth“ liegende Temperatur erhitzt, so bilden sich erhebliche Mengen von Ammoniak (in einem Falle 16 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus 15 Cubikfuß Luft), aber nur wenig oberhalb oder unterhalb der richtigen Temperatur ist die Entwicklung von Ammoniak sehr unbedeutend oder hört ganz auf. Fleck selbst gab seine Versuche nur als Anregung für weitere Bestrebungen zum Besten. Weinmann<sup>4)</sup> konnte bei der Wiederholung von Fleck's Versuchen gar kein Ammoniak erhalten, aber dies kann daher kommen, daß er nicht die richtige Temperatur traf. Auch L. Mond<sup>5)</sup> gelang es nicht, auf diese Weise eine Spur Ammoniak zu erhalten.

Maxwell Lyte<sup>6)</sup> läßt ein Gemisch von Wasserdampf und Stickstoff über

<sup>1)</sup> Zeitjhr. f. angew. Chem. 1898, S. 268. — <sup>2)</sup> Ibid. 1889, S. 513. —

<sup>3)</sup> Die Fabrication chemischer Producte aus thierischen Abfällen, Braunschweig 1862, S. 48. — <sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1875, S. 977. — <sup>5)</sup> loc. cit. —

<sup>6)</sup> Bull. Soc. Chim. 1876, 25, 427.

gewisse Legirungen oder andere Verbindungen der Alkali- oder alkalischen Erdmetalle oder Zink streichen, nämlich Legirungen von Antimon, Wisnuth, Arsen oder Zinn mit Natrium, Kalium oder Zink. Der in Freiheit gesetzte Wasserstoff soll sich mit dem Sauerstoff verbinden und Ammonial bilden.

E. Solvay<sup>1)</sup> imprägnirt Koks mit Magnesiumchlorid und erhitzt das Gemisch mit Hilfe eines Gebläses. Die Verbrennungsproducte enthalten Salmiak, den man durch Condensation gewinnen soll. Die Priorität dieser Erfindung wird von H. Wagner<sup>2)</sup> in Anspruch genommen.

J. Swinbells (E. P., Nr. 21, Juni 1876) läßt ein Gemisch von Luft und Wasserdampf über rothglühenden Koks und das entstehende Gasgemenge durch Natronlauge streichen. Das entweichende Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff soll durch Erhitzen in mit gebranntem Thon gefüllten Kammern zu Ammonial verbunden werden.

J. P. Kidman (D. R. P. Nr. 8238) verwendet schräg stehende Retorten aus Eisen oder Chamotte, von elliptischem Querschnitt, gefüllt mit Koks oder schwammförmigem Eisen und erhitzt auf etwa 550°. Am unteren Ende wird ein Gemisch von Wasserdampf und Luft eingeblasen; der Wasserdampf wird zerlegt und der frei werdende Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammonial, welches, gemischt mit überschüssigem Wasserdampf, am oberen Ende der Retorte entweicht.

Eine Abänderung dieses Vorschlages enthält das Patent von J. P. Kidman und J. B. Thompson (D. R. P. Nr. 10889, von 1880). Sie setzen Kohle einer langsamen Verbrennung bei Zutritt von Luft und Wasserdampf in genau geregelter Menge aus.

G. Th. Glover (E. P. Nr. 1890, von 1880) läßt stickstoffreiche Rauchgase, gemischt mit Wasser- und Salzsäuredampf, über rothglühende Kohle oder bituminösen Schiefer streichen. Der gebildete Salmiak wird durch Abkühlung condensirt oder in Schwefelsäure eingeleitet.

L. Mond<sup>3)</sup> hat die meisten dieser Vorschläge experimentell geprüft, indem er Controlversuche mit und ohne Luft resp. Stickstoffzufuhr ausführte. Das Resultat war in allen Fällen dasselbe: die Menge des gewonnenen Ammoniaks blieb die gleiche, ob Luft oder Stickstoff zugelassen oder ausgeschlossen war, womit bewiesen ist, daß das gewonnene Ammonial lediglich aus dem Stickstoff der Kohle stammt.

H. Endeman (Amer. Chem. Soc. 8, 47) hat das Vorkommen von Ammoniumthiosulfat als Condensationsproduct aus einem Gasgenerator erkannt, in dem Luft und Wasserdampf durch Anthracit gepreßt wurden, und er glaubt, daß der Schwefel vom Anthracit, der Stickstoff aus der Luft und der Wasserstoff aus dem Wasserdampfe stammt. Nach dem später zu besprechenden Verfahren von L. Mond unterliegt es keinem Zweifel, daß auch in diesem Falle der Stickstoff des Ammoniaks bereits in der verwendeten Kohle vorhanden war, von welchem selbst Koks häufig noch bis 1,5 Proc. enthält.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 1876, 25, 427. — <sup>2)</sup> Dessen Jahresbericht 1876, S. 444. — <sup>3)</sup> loc. cit.

G. S. Johnson <sup>1)</sup> behauptet, daß Ammoniak gebildet wird, wenn Stickstoff, dargestellt durch gelindes Erhitzen eines Gemisches der Lösungen von Kaliumnitrit und Salmiak, mit Wasserstoff gemischt und das Gemisch über rothglühenden Platinschwamm geleitet wird; oder aber, wenn man solchen Stickstoff über kalten, mit Wasserstoff beladenen Platinschwamm leitet. Kein Ammoniak bildete sich, wenn der Stickstoff zuerst zur Rothgluth erhitzt, oder wenn er durch Leitern von atmosphärischer Luft über rothglühendes Kupfer dargestellt wurde. Johnson schließt hieraus, daß Stickstoff, ähnlich wie Phosphor, in zwei Modificationen vorkommt, von denen nur die in der Kälte gebildete „activ“ ist. Diese Behauptungen wurden von Fräulein R. J. Williams und Ramsay mit negativem Erfolge untersucht <sup>2)</sup>. Die Gesamtmenge des „activen“ Stickstoffs, die in 7,7031 Liter von in der Kälte dargestelltem Stickstoff enthalten sein konnte, nach Ausweis des gebildeten Ammoniak's, war nur 0,000055 g — eine so winzige Menge, daß man sie den durch das Waschen der Gase nicht völlig entfernten Verunreinigungen zuschreiben muß. Johnson's Behauptungen sind auch von Baker <sup>3)</sup> widerlegt worden.

Twinch (E. P. Nr. 3712, 1881) läßt eine Mischung von Wasserdampf, atmosphärischer Luft, Stickoxyd und Natronlauge in einen mit gekörntem Zink gefüllten Cylinder eintreten. Das Stickoxyd nimmt den Sauerstoff der Luft auf, deren Stickstoff dann Ammoniak bildet.

Es fehlt auch nicht an Vorschlägen, welche die Electricität als stickstoffbindendes Agens benutzen. Auch diese Verfahren scheinen bislang zu entscheidenden Resultaten noch nicht geführt zu haben, wenigstens ist darüber nichts bekannt geworden; allein die eminenten Fortschritte, welche die Electrochemie in den letzten Jahren gemacht hat, lassen diesen Weg durchaus nicht als hoffnungslos erscheinen. So läßt Th. G. Young (E. P. Nr. 1700, 1880) elektrische Funken durch eine Mischung von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff gehen.

W. Müller und E. Geisenberger (D. R.-P. Nr. 11489) verwenden durch Behandlung mit Kalk von Kohlen säure befreite Rauchgase als Quelle von Stickstoff. Wasserstoff soll durch die Wirkung von Wasserdampf auf glühenden Koks erhalten werden. Die gemischten Gase sollen durch den elektrischen Funken vereinigt werden. Ein anderer Vorschlag derselben Erfinder (D. R.-P. Nr. 12364) ist folgender. Man leitet die durch Erhitzung von salpetersauren Alkalien erhaltenen Gase zusammen mit Wasserdampf über glühende Kohlen. Der alkalische Rückstand soll in das ursprüngliche Salz durch die gemeinsame Wirkung von Sauerstoff, Stickstoff und des elektrischen Funkens zurückverwandelt werden.

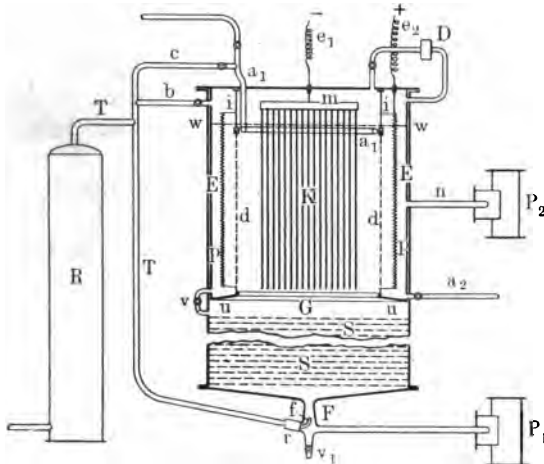
Die Société L'Azote (D. R.-P. Nr. 17070) will den Luftstickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers mit Hilfe poröser Substanzen und von Electricität verbinden. Geschmolzenes Zink wird in zwei auf Rothgluth erhaltene Defen einlaufen lassen; in einen derselben läßt man Luft, in den anderen

<sup>1)</sup> Chem. News 43, 42 u. 288. — <sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1886, Proceed. p. 223. — <sup>3)</sup> Chem. News 48, 187.

Wasser eintreten. In beiden Fällen bildet sich Zinkoxyd und auf einer Seite wird Stickstoff, auf der anderen Wasserstoff frei. Die Gase werden durch Flugstaabkammern geleitet, um das Zinkoxyd abzusetzen, und dann durch Retorten, welche titanhaltigen Eisenschwamm enthalten. Hier wird der Stickstoff zuerst absorbiert und dann durch Wasserstoff in Ammoniak verwandelt. Die Ammoniakbildung wird befördert, wenn man in den Retorten eine Mischung von Eisen und anderen Metallen anwendet, wodurch ein elektrischer Strom entstehen soll (!). Sie wenden auch platinisirte Kohle an, in welche zuerst Stickstoff und dann Wasserstoff unter 10 Atmosphären Druck eingepreßt wird.

Auf elektrolytischem Wege will R. Rithard<sup>1)</sup> Ammoniak herstellen, indem er Wasser unter hohem Drucke mit Stickstoff sättigt und der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt, wobei der durch die elektrolytische Zersetzung verbrauchte Stickstoff durch fortgesetzte, erneuerte Zufuhr unter gleichbleibendem

Fig. 1.



Drucke ergänzt wird; es soll hierdurch vollständige Umsetzung und schnelle Bildung von Ammoniaklösung in technisch brauchbarem Concentrationsgrade erreicht werden. Die gleichzeitig am positiven Pole sich vollziehende Bildung von salpetersaurem Ammoniak läßt sich unter Zuführung der der Sauerstoffentwicklung entsprechenden Menge Ammoniak zur Herstellung von Stickstoffoxydationsproducten verwerten.

Der Proceß vollzieht sich in dem cylindrischen Gefäße G (Fig. 1), welches im unteren Theile mit horizontal eingelegten Sieben S ausgefetzt ist, um eine bessere Vertheilung des Gases in der Flüssigkeit herbeizuführen, während es in seinem oberen Theile den aus nichtleitendem Materiale bestehenden Einsatz E mit der elektrischen Apparatur enthält. Diese besteht aus einem Systeme von Kohlenstäben K als Wasserstoffpol, welche durch die Metallfassung m leitend

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 95 532; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 83; Chem. Znd. 1898, S. 108.

mit einander verbunden sind, sowie aus einem cylindrischen Körper  $p$  aus Platingaze als Sauerstoffpol, welcher durch das poröse, auf dem ringförmigen Boden  $u$  des Einsazes  $E$  dicht aufstehende Diaphragma  $d$  von dem Wasserstoffpole getrennt ist.

Dicht unter dem Flüssigkeitspiegel wird das Diaphragma  $d$  zur Vermeidung der Mischung von nebenbei entstehendem Wasserstoff und Sauerstoff mit einem bis an den Deckel des Gefäßes  $G$  reichenden und hier dicht anschließenden Aufsatz  $i$  aus nicht porösem Materiale (z. B. Porcellan) verbunden, welcher so die Atmosphäre über der Flüssigkeit in zwei gesonderte, concentrische Kammern theilt. Ueberdruck in der einen oder der anderen dieser Kammern wird durch den mit beiden verbundenen Druckausgleicher  $D$  angezeigt und ausgeglichen.

Die entstandene Ammoniakflüssigkeit wird jeweils durch das mit Ableitung nach außen und mit an der oberen Seite gleichmäßig vertheilten Löchern versehene, ringförmige Rohr  $a_1$ , welches auf der Wasserstoffpolseite, nahe dem Diaphragma  $d$  und mit diesem concentrisch, wenig in die Flüssigkeit taucht, abgelassen, während die am Sauerstoffpole gebildeten flüssigen Producte durch ein am tiefsten Punkte der Polzelle einmündendes Rohr  $a_2$  abgeführt werden. Je nach Bedarf kann durch das Verbindungsrohr  $c$  Stickstoffeinlaß oder Rücklaß, durch  $b$  Drucksteigerung der Atmosphäre über der Sauerstoffpolzelle, durch  $v$  Communication der letzteren mit  $G$  bezw. der Wasserstoffpolzelle vermittelt werden. Den Stickstoff liefern unter schwachem oder Hochdruck zwei an das Waschgefäß  $R$  sich anschließende Luftcompressoren, welche als Nieder- und Hochdruckpumpen functioniren.

Nachdem das Gefäß  $G$  mit Wasser gefüllt ist, wird zunächst mit der Niederdruckpumpe schwach gepresste, im Waschgefäße  $R$  von Sauerstoff und Kohlenäure befreite Luft durch  $grf$  oder  $gca_1$  nach  $G$  geleitet und das hierdurch verdrängte Wasser durch den Stutzen  $F$  aus Ventil  $v_1$  so lange abgelassen, bis der Wasserstand auf die Höhe der Siebschicht  $S$  gesunken ist.  $v_1$ ,  $b$  und  $c$  werden hierauf geschlossen und, nachdem die Niederdruckpumpe ausgeschaltet worden ist, abwechselnd oder gleichzeitig einerseits Stickstoff mittelst Hochdruckpumpe bei 50 bis 100 Atm. Druck durch  $Rgr$  (Rückschlagventil) und Krümmer  $f$ , andererseits Wasser mittelst Pumpe  $P_1$  im Verhältnisse der Absorption nach  $G$  gepresst.

Sobald die Flüssigkeit bis zur Wasserlinie  $w$ , erforderlichen Falles unter Entlassen des überstehenden Gases durch  $a_1$  ins Freie, oder durch  $a_1c$  und  $bg$  nach  $R$  zurück, wieder aufgestiegen ist, werden die Holdröhre  $e_1$  und  $e_2$  mit der Stromquelle in Contact gebracht. Durch Einwirkung des elektrisch nascirenden Wasserstoffs auf den in Wasser gelösten Stickstoff bildet sich bei  $K$  Ammoniak bezw. Ammoniakflüssigkeit, welche, nachdem sie den erforderlichen Stärkegrad erreicht hat, durch  $a_1$  abgeführt wird. Bei  $p$  dagegen entsteht zunächst nur Sauerstoff bei Ueberdruck, der durch  $D$  angezeigt und nach außen abgelassen wird. Später ändert sich der Vorgang am Sauerstoffpole derart, daß die durch das Diaphragma  $d$  diffundirte Ammoniakflüssigkeit unter Einwirkung des elektrolytisch nascirenden Sauerstoffs zu Ammoniumnitrat oxydirt

wird; falls die diffundirte Menge Ammoniakflüssigkeit zur Bindung des freierwerdenden Sauerstoffs nicht hinreicht, wird dem Sauerstoffpole zweckmäßig durch Rohr *n* mittelst der Druckpumpe *P*<sub>2</sub> concentrirtester Salmiakgeist zugeführt, welcher aus dem Verfahren gewonnen wird. Das salpetersaure Ammoniak kann auf bekannte Weise in fester Form gewonnen werden.

## 2. Synthese des Ammoniaks durch die Nitride.

Mehrere Erfinder wollen die Vermittelung des Borstickstoffs zur Bildung von Ammoniak in Anspruch nehmen. So erhitzt *N. Dasset* (E. P. Nr. 4338, 1879) Kohle, die mit Bor säure getränkt und mit einer Schicht von Magnesia, Kalk, Manganoxyd zc. bedeckt ist, in einer Retorte und leitet Stickstoff darüber. Wenn genügend Borstickstoff gebildet worden ist, so lässt man Wasserdampf eintreten und leitet das nun entstandene Ammoniak ab.

*G. N. Tucker* (D. R.-P. Nr. 13392) mischt mit bor sauren Salzen getränkte Kohle mit kohlen sauren Alkalien, oder den Oxyden von Mangan, Antimon, Eisen oder titanhaltigem Eisen, oder den bor sauren Salzen dieser Metalle. Diese werden in Retorten der Rothgluth ausgesetzt; ein an Stickstoff reiches Gas wird eingeleitet, so daß der Stickstoff sich mit Bor verbindet; dann wird Wasserdampf eingeleitet, welcher durch den Kohlenstoff oder das Metall zerlegt wird und den zur Bildung von Ammoniak nöthigen Wasserstoff liefert. Oder aber Luft oder Stickstoff und Dampf werden vor der Einführung in die Retorte gemischt, in dem Verhältnisse 3 Vol. H<sub>2</sub>O auf 1 Vol. N. Die bor sauren Salze und Metalloxyde, welche im Rückstande enthalten sind, sollen immer von Neuem verwendet werden. Das Gas wird durch Kaltmilch von Kohlen säure, schwefeliger Säure und theerigen Substanzen befreit.

Nach *L. Mond* sind die Verfahren, die sich auf Dazwischenkunft von Bornitrid gründen, technisch unmöglich wegen der hohen Temperatur, die zur Vereinigung des Bors mit Stickstoff nothwendig ist und der Flüchtigkeit der Bor säure im Dampfströme. Mehr Aussicht auf Erfolg schien ihm ein Verfahren zu bieten, welches *Leffier du Mothay* patentirt worden ist, und darin besteht, daß man ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff bei höherer Temperatur auf Titanitrid einwirken läßt.

Titan bildet zwei Stickstoffverbindungen, von welchen die höhere in hohen Temperaturen durch Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak zur niedrigeren reducirt wird. Beim Ueberleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff über die erhitzte höhere Stufe des Stickstofftitans konnte *Mond* zwar so viel Ammoniak erhalten, als sich daraus auch ohne die Anwesenheit freien Stickstoffs bilden konnte, aber hierbei blieb die Reaction stehen, wie oft die Bedingungen auch gewechselt wurden. Somit nimmt das niedere Nitrid keinen Stickstoff mehr auf und der Proceß ist nicht durchführbar. Auch *Huntington*<sup>1)</sup> konnte aus Stickstofftitan, welches aus Titan im Stickstoffströme erhalten war, mit Wasserstoff nur Spuren von Ammoniak erhalten.

<sup>1)</sup> Eng. and Min. Journ. 1892, p. 607.

F. Slavati<sup>1)</sup> empfiehlt gleichfalls als Contactmasse Schichten von Titan, Nidel, Titan Eisen oder titanhaltige Substanzen überhaupt, Platinschwamm oder Platinmoor, oder indifferente poröse Körper, auf welchen sich oberflächlich Titan oder Platin im Zustande feinsten Vertheilung findet. Er verbrennt Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe in Luft und leitet die Verbrennungsproducte bei hoher Temperatur hindurch oder läßt den Inductionsknoten bei raschem Polwechsel oder die Entladung der Influenzmaschine in Gegenwart dieser Körper auf die verschiedenen Gasgemenge einwirken.

Willson<sup>2)</sup> will aus Magnesia und Kohle im elektrischen Ofen unter Durchleiten von Stickstoff Magnesiumnitrid herstellen und dies durch Wasserdampf in Ammoniak zersetzen unter gleichzeitiger Wiedergewinnung der Magnesia. Als Quelle für den Stickstoff dient atmosphärische Luft, die durch glühenden Koks ihres Sauerstoffgehaltes beraubt wird, welchen der Kohlenstoff in Form von Kohlenoxyd bindet; vortheilhafter soll es aber sein, die Gase auf Kohlen Säure zu blasen und diese durch vorgelegten Kalk zu entfernen, so daß man schließlich reines Stickstoffgas erhält. Eine sehr berechnigte Kritik dieses, nichts Neues bietenden Patentes findet sich in Zeitschrift für Electrochemie 1896, S. 274.

Auch Kossel und Frand<sup>3)</sup> bedienen sich des Stickstoffmagnesiums zur Herstellung des Ammoniaks aus dem Stickstoff der Luft. Sie stellen dasselbe dar durch Erhitzen von Calciumcarbid mit Magnesium bei Luftzutritt und führen das Nitrid auf gewöhnlichem Wege in Ammoniak über. Bei der Möglichkeit einer directen Darstellung des Magnesiumnitrids aus Magnesium und Luft muß das Verfahren als ein ganz unnöthiger Umweg bezeichnet werden.

Endlich will Mehner<sup>4)</sup>, gleichfalls unter Zuhilfenahme des elektrischen Ofens, Nitride herstellen und diese schließlich in Ammoniak und Oxyde überführen.

### 3. Synthese des Ammoniaks durch die Cyanüre.

Die Thatsache, daß Stickstoff mit Kohlenstoff und Alkalien bei hohen Temperaturen sich zu Cyanüren verbindet, ist schon lange bekannt. Schon 1835 machte Daves<sup>5)</sup> auf die Gegenwart von Cyanalium in den Schmelzen der Hochofen aufmerksam; nach Einführung der Heißluftgebläse in der Hochofenindustrie beobachtete man das Ausschweizen einer Salzmasse, welche neben Potasche 43,4 Proc. Cyanalium enthielt. Bunsen und Playfair<sup>6)</sup> haben gezeigt, daß in Hochofen, wo diese Bedingungen vorhanden sind, bedeutende Mengen von Cyanüren gebildet werden. Ihre Beobachtungen sind zur Darstellung von rohem Cyanalium und von Blutlaugensalz praktisch verwerthet worden; aber dies ist als Fabrikoperationen fehlgeschlagen, da die erforderliche

<sup>1)</sup> Oesterr. Pat. vom 24. August 1895; Chem.-Ztg. 1895, S. 2214; Magn.-Fischer's Jahresber. 1895, S. 407. — <sup>2)</sup> E. Pat. Nr. 21755, 1895. — <sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1896, S. 38. — <sup>4)</sup> D. R.-P. Nr. 88999; E. Pat. Nr. 2654, 1897. — <sup>5)</sup> Vergl. Breneman, Journ. Chem. Soc. 11, Nr. 1 u. 2; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 173. — <sup>6)</sup> Rep. Brit. Assoc. 1845.

sehr hohe Temperatur (volle Weißgluth) einen überaus großen Verbrauch an Brennstoff und Abnutzung der Apparate herbeiführte, und da die Reaction in Folge der Schmelzung und Verdampfung von Potasche sehr unvollkommen war. Trotzdem lieferte der von ihnen benutzte Ofen in 24 Stunden etwa 100 kg Cyanide.

1839 erhielt Lewis Thomson <sup>1)</sup> durch Erhitzen von Koks, Potasche und Eisenfeilspähen bei Gegenwart von Luft auf helle Rothgluth Cyanalium. Sein Verfahren wurde von Fownes und Young <sup>2)</sup>, sowie Bunsen und Playfair <sup>3)</sup> mit reinen Materialien geprüft und die Bildung von Cyanid außer Zweifel gestellt. Anfangs der vierziger Jahre errichteten dann Possoz und Boissière bei Paris eine kleine Fabrikanlage nach diesem Principe, in welcher sie jährlich etwa 15 Tonnen gelbes Blutlaugensalz herstellten. 1844 verlegten sie dieselbe nach Newcastle-on-Tyne, mußten sie aber 1847 nach großen Verlusten durch zu schnelle Abnutzung der Apparatur und Verflüchtigung des Alkalis schließen; ähnlich erging es Bramwell, welcher einige Verbesserungen an diesem Verfahren angebracht hatte.

Das erste, den Gegenstand betreffende Patent entnahm 1843 Newton <sup>4)</sup>, welcher als Stickstoffquelle die aus den Schwefelsäurekammern abgehenden Gase nach vorgängiger Reinigung durch Eisenvitriol empfahl. Swindell <sup>5)</sup> war der Erste, welcher diesen Proceß zur Herstellung von Ammoniac benutzte. Er läßt Luft oder Stickoxyde auf zur Rothgluth erhitzte Kohle einwirken; zur Gewinnung von Ammoniac soll diesen Gasen noch Dampf beigemengt werden. Weitere Patente wurden von Vints, Armengaud und F. Crtel <sup>6)</sup> entnommen.

1860 fanden Margueritte und Sourdeval <sup>7)</sup>, daß Aegbaryt viel activer gegenüber dem Stickstoff als Potasche ist, weil er weder schmelzbar noch flüchtig ist; ersteres verhindert die äußere Schmelzung der Masse, wodurch die Wirkung der Gase auf das Innere abgehalten wird, und letzteres verhindert Verlust durch Verdampfung, was beides bei der Potasche große Uebelstände sind. Immerhin scheint die Fabrication von Cyanüren oder Ferrocyanüren durch den Barytproceß zu schwierig zu sein; aber Margueritte und Sourdeval zielten gleich darauf hin, das Cyanür nur als Zwischenproduct zu bilden und es zur Bildung von Ammoniac mittelst Wasserdampf nach folgender Reaction zu benutzen:



Sie machten eine Mischung aus Witherit mit Steinkohlenpech und Sägemehl, mit oder ohne Zusatz von Eisenfeile, und erhitzten diese stark in einer feuerfesten Retorte, bis das Baryumcarbonat in eine poröse Masse von Baryumoxyd verwandelt war. Durch dieses leiteten sie bei passender Temperatur einen langsamen Strom von Luft, deren Sauerstoff vorher durch glühende Kohlen

<sup>1)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 73, 281. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 26, 407. — <sup>3)</sup> Rep. Brit. Assoc. 1845. — <sup>4)</sup> E. Pat. Nr. 9985, 1843; Dingl. Polyt. Journ. 95, 293. — <sup>5)</sup> E. Pat. 12. Juni 1844. — <sup>6)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 120, 77 u. 111. — <sup>7)</sup> Compt. rend. 50, 1000; E. Pat. Nr. 1027, 1860.



in Kohlenoxyd verwandelt worden war, wodurch sich Cyanbaryum bildete. Dies läßt man auf 300° abkühlen und leitet Wasserdampf hindurch, worauf der ganze Stickstoff des Cyanürs in Ammoniak übergeht und Barythydrat zurückbleibt, das man von Neuem anwenden kann.

Dieses Verfahren war in Folge von technischen Schwierigkeiten nicht lohnend, und scheint bald aufgegeben worden zu sein. 1875 entnahm Moerman-Laubur ein Patent<sup>1)</sup> auf folgendes Verfahren. Aus gepulverter Holzkohle oder Koks und kohlensauren Alkalien werden Briquettes gemacht und in einem kleinen Hohofen der Wirkung von vorher durch glühende Kohlen ihres Sauerstoffs beraubter Luft ausgesetzt. Das Cyanür sammelt sich geschmolzen am Boden und wird von Zeit zu Zeit abgestochen, um durch verschiedene Methoden in Ammoniak verwandelt zu werden, auf die wir nicht eingehen, da das Verfahren augenscheinlich verfehlt war.

Das Verfahren von Margueritte und Sourdeval ist neuerdings von L. Mond aufgenommen worden (D. R.-P. Nr. 21175), und zwar in folgender Form. Das Baryumcarbonat wird gepulvert und mit Koks Kohlen aus Pech oder Delrückständen u. dergl. innig gemengt. Statt Baryumcarbonat kann man eine Lösung des Hydrates oder seiner Salze, oder von Alkalien und Salzen derselben anwenden, z. B. die Lösung, welche man durch Auslaugen der gebrauchten Briquettes erhält. Die vortheilhaftesten Verhältnisse sind: 32 Thle. Baryumcarbonat, 8 Thle. Holzkohle oder Koks und 11 Thle. Pech. Ein Zusatz von Alkalien nützt nicht viel. Diese Mischung wird zu Briquettes geformt, die man in einer reducirenden Flamme erhitzt, bis das Pech verkokt und das Baryumcarbonat theilweise oder ganz in Oxyd verwandelt ist. Man kann die Briquettes in kleine Stücke zerbrechen, oder solche Stücke erhalten durch Erhitzen der Mischung von Baryumcarbonat und Kohle auf dem Herde eines Flammofens oder in einem Drehofen mit reducirender Flamme bis zum Sintern der Masse, worauf man sie entleert und in Stücke zerbricht.

Mit diesen Stücken oder Briquettes beschildt man Defen nach Art der Ringöfen, in denen einige der Kammern stets im Feuer stehen, während andere sich abkühlen, oder entleert oder frisch beschildt werden. In die mit Briquettes gefüllten Kammern leitet man eine Gas Mischung, die möglichst reich an Stickstoff und arm an Kohlen Säure, Sauerstoff und Wasserdampf, und auf etwa 1400° erhitzt ist, so lange bis eine genügende Bildung von Cyanverbindungen eingetreten ist. Sodann schließt man den Strom des erhitzten Gases ab und leitet kaltes Gas von ähnlicher Zusammensetzung in die Masse ein, bis ihre Temperatur auf 500° gefallen ist. Wenn man Ammoniak erzeugen will, so sperrt man nunmehr den Gasstrom ab und läßt Wasserdampf eintreten; hierdurch bildet sich Ammoniak, das man absaugt und absohirt oder condensirt. Wenn man aber Cyanverbindungen darstellen will, so muß man die Mischung in den Kammern wenigstens auf 500° abkühlen lassen; man kann sie dann unbeforgt herausnehmen, mit Wasser auslaugen und die Cyanverbindungen aus der Lösung in gewöhnlicher Weise erhalten. Um Ammoniak zu gewinnen,

<sup>1)</sup> Franz. Pat. Nr. 108037; Bull. Soc. Chim. 26, 46.

wird die Masse mit Dampf oder Wasserstaub bei einer Temperatur von 300 bis 500° behandelt. Die so behandelten Stücke kann man mehrmals hinter einander in derselben Weise behandeln, bis der meiste Kohlenstoff aufgezehrt ist. Als Stickstoffquelle sind am vortheilhaftesten die aus den Kohlen säure-Absorptionsapparaten des Ammoniakfoda-Verfahrens entweichenden, und die

Fig. 2.

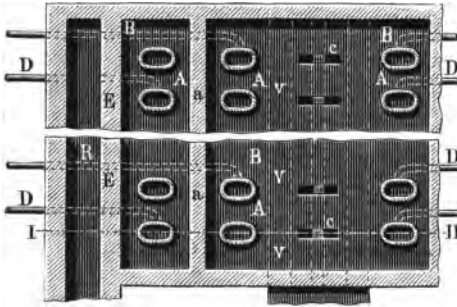
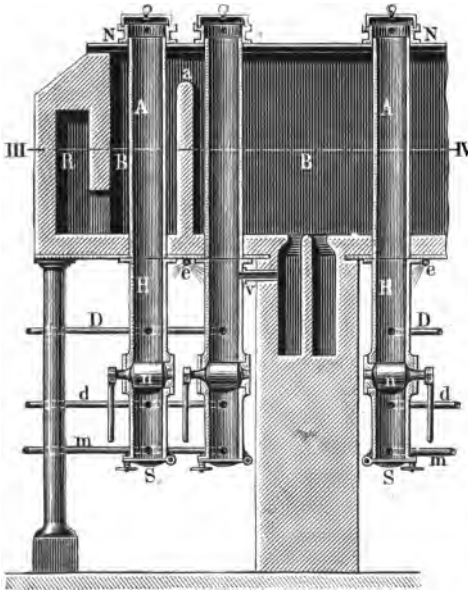


Fig. 3.



durch Verbrennen von Kohle oder Koks mit möglichst wenig heißer Luft entstehenden Gase, und die erforderliche Temperatur wird am besten mittelst eines Siemens'schen Regenerators erhalten, welchen man auch zur Vorwärmung der für die Verbrennung dienenden Luft anwendet. Die aus der letzten Kammer austretenden Gase müssen noch weiter dadurch abgekühlt werden, daß man sie unter einen Dampffessel oder eine Abdampfschale, oder durch einen Waschapparat führt, ehe sie in die eben in Abkühlung begriffene Kammer gelangen. Nachdem sie diesen Zweck erfüllt haben, können diese, viel Kohlenoxyd enthaltenden Gase verbrannt und als Heizmaterial für beliebige Zwecke benutzt werden.

Für die Arbeit in mäßig großem Maßstabe empfiehlt sich folgendes Verfahren und der in Fig. 2 und 3 gezeichnete Apparat. In einer Heizkammer B befinden sich vier Reihen von irdenen Retorten A. In diese Kammer treten vorher in einem Regenerator erhitztes

Heizgas und Luft durch die Schlitze c ein, während die Flamme durch die Mauer a gezwungen ist, die Retorten zu umspülen und gründlich zu circuliren, ehe sie sich durch den Fuchs in den Regenerator R begeben. Die unteren Abtheilungen H der Retorten A sind aus Eisen hergestellt und sind entweder von Wasser umgeben, oder werden durch die Strahlen e fortwährend mit einem Wasserregen benetzt. Die Röhren D dienen zur Einführung der stickstoffreichen

Gase in die Kühlkammern *H*, und *d* sind Röhren für den Wasserdampf. Nachdem die Retorten *A* mit den Briquettes beschickt worden sind, wird die Temperatur auf 1100 bis 1400° gebracht und Stickstoff durch *D* eingeführt, worauf er die Masse in *H* durchströmt und ihr Wärme entzieht. Von Zeit zu Zeit wird der Hahn *n* geschlossen und ein Theil des Productes durch die Thüren *S* entfernt, worauf neue Briquettes bei *N* eingesetzt werden. Zur Umwandlung der entstehenden Cyanverbindungen kann man die aus *H* bei einer Temperatur von 300° herausgenommenen Massen in einem besonderen Apparate behandeln; einfacher ist es, den Hahn *n* zu schließen, um durch die darüber liegende, noch 500° warme Masse Wasserdampf mittelst der Röhre *d* streichen zu lassen, während das gebildete Ammoniak bei *m* entweicht. Wenn die Ammoniakbildung aufgehört hat, wird der Hahn geöffnet, um diesen Raum wieder zu füllen und eine frische Beschickung von Briquettes wird oben in *A* eingeführt. In manchen Fällen wird es besser sein, heißes Generatorgas statt kalter stickstoffreicher Gasgemenge anzuwenden. Da man jetzt weniger Hitze aus *B* bedarf, so wird die Arbeitsleistung der Retorten größer sein, aber der Kühlraum *H* wird größer gemacht werden müssen, da man nur von außen kühlen kann. Aber die Abkühlung in *H* kann auch dadurch beschleunigt werden, daß man kalte Gase bei *D* und zugleich heiße Generatorgase bei *v* einleitet. In diesem Falle muß im oberen Theile von *H* gerade unter *v* eine Oeffnung vorhanden sein, durch welche der größere Theil der Kühlgase entweichen kann, und es ist besser, zwischen diesen beiden Theilen einen Hahn oder Schieber anzubringen. Die aus den Retorten *A* austretenden Gase, welche reich an Kohlenoxyd sind, können als Heizgase verwendet werden.

Obwohl *Mond*'s Verfahren in ziemlich großem Maßstabe versuchsweise ausgeführt worden ist, ist es doch noch nicht zu praktischer Verwerthung gekommen; die Bildung des Baryumcyanids aus Baryumcarbonat, Kohlenstoff und Stickstoff erfordert eine sehr große Wärmemenge (nicht weniger als 97 000 W.-E. auf 1 Aeq. Cyanid), welche durch die Wände der Retorte zugeführt werden muß. Da sich die gebildeten Cyanide bei Gegenwart von Kohlen Säure zersetzen, so ist ein Erhitzen der Stücke mit directer Flamme nicht möglich. Auch waren die erforderlichen, dünnwandigen Retorten nicht widerstandsfähig genug und obgleich *Mond* späterhin mit Retorten, ähnlich den in Zinkhütten benutzten, bessere Resultate erzielt hat, so hat er doch das Verfahren aufgegeben, weil er die Rentabilität desselben (natürlich so weit es sich auf die Gewinnung von Ammoniak bezieht) bezweifelt, da es ihm gelungen ist, sehr billiges Ammoniak aus dem ungeheuren Stickstoffvorrath unserer Kohlenlager herzustellen, worauf wir später zurückkommen werden.

Eine andere Entwicklung derselben Methode ist von *L. D.* und *A. Brin* versucht worden, zugleich mit der Fabrication von Baryumsuperoxyd (*C. P.* Nr. 3089, 1883; *D. R.-P.* Nr. 15 298). Es sind zwei Reihen von Retorten vorhanden; die eine davon enthält Baryumoxyd, welches auf einer Temperatur von 600° erhalten wird und den hinein gehenden Sauerstoff der Luft unter Bildung von Baryumsuperoxyd zurückhält. Der übrig bleibende reine Stickstoff wird in die zweite Reihe von Retorten gepumpt, welche auf 800° erhitzt

„Barytkoks“ enthält. Dieser besteht aus gleichen Theilen von Baryumoxyd oder Baryumcarbonat und Holzkohlenpulver, zusammengeklebt durch Steinkohlentheer. Auf diesem Wege wird der Baryt vollständig in Cyanür übergeführt, das man durch Einleiten von Wasserdampf bei 300° in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{BaO}$  umsetzt. Die zweite Reihe der Retorten wird mit Generatorgas geheizt und die Abhitze dient zur Heizung der ersten Retortenreihe.

Blair<sup>1)</sup> leitete Stickstoff in einen mit Potasche-Kohlegemisch gefüllten Schachtlofen, dessen Mantel durch ein ihn umgebendes Feuer geheizt wurde. Die Kohle wurde am Boden abgezogen und extrahirt, während die flüchtigen Cyanverbindungen zur Condensation gebracht wurden.

J. Young (E. P. Nr. 16046, 1885) empfiehlt als passendes Material zu Retorten für Fabrication von Cyanverbindungen durch obige Methoden säure- und metallfreie Substanzen. Comprimirter Koks oder Graphit gehen ziemlich gut, aber am besten ist Dolomit. Dieser wird gebrannt, gemahlen, mit Theer gemengt und wieder gebrannt, ganz genau wie man es mit den basischen Ziegeln für den Thomas'schen Stahlproceß thut. (Es ist mehr als zweifelhaft, ob solche Retorten die Abnutzung bei dem Verfahren aushalten würden, und „basisches“ Material scheint hierfür gar nicht nöthig zu sein, da ja die Barytmischung nicht schmilzt.)

Eine andere Modification desselben Principes ist das Verfahren von L. B. Fogarty (E. P. Nr. 5361, 1883). Er führt gewöhnliches Generatorgas, frei von Feuchtigkeit und stark glühend, abwärts durch einen Thurm, in welchem fortwährend ein Regen von innig gemischtem und feinst vertheiltem Kohlenpulver und Alkali herabfällt. Am Boden des Thurmes befindet sich ein Wasser enthaltendes Gefäß zur Aufnahme des herabfallenden Materiales, welches eine Oeffnung zum Entweichen des Gases besitzt. Ein großer Theil des im Generatorgase enthaltenen Stickstoffs wird von der Kohle und dem Alkali aufgenommen, und das gebildete alkalische Cyanür begegnet beim Herabfallen in dem Thurme einem unten eingeführten Dampfstrahle. Es wird dadurch unter Bildung von Ammoniak zerlegt, welches dann durch Scrubber ausgewaschen wird. Das noch rückständige Gas wird nun in eine Retorte geführt, in der gewöhnliche bituminöse Kohle, gemischt mit Alkali, in Destillation begriffen ist. Hier findet eine weitere Verbindung von Stickstoff mit Kohlenstoff und Alkali unter Bildung von Cyanverbindungen statt. Ein Theil derselben wird in den Retorten durch Wasserdampf zerlegt, aber das Meiste bleibt bei dem kohligen Rückstande in den Retorten. Das Generatorgas dient hier zum Verdünnen oder Absorbiren der reichen Kohlenwasserstoffdämpfe, welche von der Kohle in dem früheren Stadium der Destillation abgegeben werden, und welche sonst in Theer verwandelt werden würden. Nach Beendigung der Destillation wird der Koks, unter möglichster Vermeidung der Berührung mit Luft, in ein geschlossenes Gefäß gebracht, in dem ein Wasserstrom von oben darauf einwirkt. Der so erzeugte Wasserdampf zerlegt die Cyanüre unter

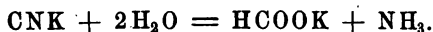
<sup>1)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 230, 93.

Bildung von Ammoniak, welches durch die frischen Schichten von Koks hinauf streicht, und mit den zu gleicher Zeit erzeugten Gasen weggeführt und durch Auswaschen gewonnen wird.

Späterhin hat Fogarty<sup>1)</sup> sein Verfahren dahin abgeändert, daß er ein Gemisch von Luft mit Dampf durch glühende Kohlen leitet und dann das stickstoffreiche Gas eine, in einem Erhitzungsapparate auf Weißgluth erhitzte Retorte passieren läßt, welche gepulverte Kohle und Alkali enthält. Eine Schnecke führt der Retorte beständig alkalisirte Kohle zu, welche auf ihrem Wege abwärts stets auf Stickstoff mit Dampf tritt. Die entstandenen Cyanide und Cyanate werden durch Dampf gleich wieder zerlegt in Ammoniak, Kohlen säure, Kohlenoxyd und Alkali. Die Gase gelangen zuerst in eine Hydraulik, in der sich feste, mitgerissene Theile absetzen und dann in Condensatoren und Scrubber.

Die Bildung von Cyaniden aus dem Stickstoff der Luft und deren Umwandlung in Ammoniak führt de Lambilly<sup>2)</sup> in folgender Weise aus: Gleiche Raumtheile von (durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreiter) Luft und einem Leuchtgase, dem ein großer Theil des in Form von Kohlenwasserstoffen vorhandenen und sämtlicher freier Wasserstoff durch das bei diesem Proceße erhältliche Kupferoxyd entzogen worden ist, werden gemischt und durch Kalk von Kohlen säure und Wasserdampf befreit. In einem Cylinder hat man in zwischen ein Gemenge der Carbonate von Kalium, Natrium oder Baryum mit Kohle und Kalk bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung erhitzt und führt dann das Gasgemisch bei einer Temperatur, welche sich der Weißgluth nähert und einem Ueberdruck von etwa 10 bis 15 cm Quecksilber langsam über das Gemisch der Dryde von Alkalien und alkalischen Erden, damit die Gase Zeit finden, unter Cyanbildung auf die letzteren einzuwirken. Bei richtiger Leitung des Proceßes verlassen den Apparat vorwiegend Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche gesammelt und zur Heizung des Ofens verwendet werden. Zur Beschleunigung des Cyanisirungsproceßes soll man zweckmäßig dem Drydgemische Granalien von Eisen, Nickel oder Kobalt zusetzen.

Die entstandenen Cyanüre werden mit etwa der theoretischen Menge Wasser getränkt und man treibt nach etwa 24 bis 48 stündiger Einwirkung der Feuchtigkeit das entstandene Ammoniak durch Erhitzen der Masse in Retorten ab. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Nach beendeter Zersetzung kann man den Destillationsrückstand mit pulverisirter Kohle mischen und von Neuem im Cyanisirungsapparate zur Herstellung der Dryde verwenden.

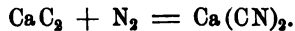
Diesem ganz ähnlich sind die Verfahren von J. Young<sup>3)</sup>, Mackey und

<sup>1)</sup> E. Pat. Nr. 13746, 1887; Am. Pat. Nr. 417778, 1889; Am. Pat. Nr. 615266, 1898. — <sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 63722; E. Pat. Nr. 16049, 1890; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 526; Chem. Ind. 1893, S. 340. — <sup>3)</sup> E. Pat. Nr. 24856, 1893; Chem. Ind. 1894, S. 100.

Hutcheson<sup>1)</sup>, sowie J. C. Fell<sup>2)</sup> und man darf sich nur wundern, daß diese alte Reaction immer wieder von Neuem patentirt wird.

J. R. Readman<sup>3)</sup> benutzt zur Erhitzung des Gemisches kohlenstoffhaltiger Mineralien mit Baryumcarbonat bei Gegenwart von Luft einen mit Kohle ausgefütterten elektrischen Ofen. Die Charge besteht aus 5 Thln. Baryumcarbonat und 1 Thl. Kohle (Kokskohle oder Holzkohle), beide feinst pulverisirt und innig gemischt. An Stelle des ersteren können auch die Dryde oder Carbonate der anderen alkalischen Erden verwendet werden, an Stelle von Luft Generatorgase, welche nach dem Verlassen des Ofens zum Heizen benutzt werden können. Auch dieses Verfahren bietet keinerlei Neuerungen.

E. L. Willson<sup>4)</sup> stellt erst Calciumcarbid im elektrischen Ofen her und leitet Stickstoff in die Masse, worauf glatt folgende Reaction eintreten soll:



Leitet man überhitzten Wasserdampf durch die Masse, so liefert sie Ammoniak.

Das Verfahren von Mehner<sup>5)</sup> bezweckt die Umgehung der Entnahme des Cyanids aus dem Ofen, wodurch die Unannehmlichkeiten und Gefahren der Cyanidfabrikation beseitigt werden sollen. Das Patent bezieht sich auf einen elektrischen Schmelzofen, dessen allmählich nach unten sinkender Beschickung aus Kohle und Alkalien oder Erdbalkalien von oben Luft zugeführt wird. Die Gase werden sammt den gebildeten Cyaniddämpfen hinter der Zone der Elektroden, also noch innerhalb oder dicht unterhalb der Zone höchster Hitze abgeführt und in einen gegen Luft gesicherten Kühler geleitet, der mit Kohle oder Koks angefüllt ist und in welchem sich die Dämpfe verdichten. Leitet man dann Wasserdampf in den Kühler, wozu dieser an geeigneter Stelle mit Dampfeinlaß versehen ist, so wird das Cyanid in Ammoniak und Carbonat zerlegt; ersteres entweicht durch einen Abzug, letzteres bleibt im Gemische mit der Kohle zurück und dient zu neuer Beschickung für den Reactionsofen.

Von anderen hierher gehörigen Patenten erwähnen wir noch:

J. D. Gilmour, D. R.-P. Nr. 73 816; Wagner-Fischer's Jahresber. 1894, S. 575.

B. Alder, D. R.-P. Nr. 12 351, 18 945, 24 334.

Caro und Frank, D. R.-P. Nr. 88 363, 92 587; Zeitschr. f. Electrochemie 1897, S. 145.

Dankworth, Amer. Pat. Nr. 569 325, 1896; Zeitschr. f. Electrochem. 1897, S. 348.

Die Bedingungen, unter welchen Cyan durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff entsteht, sind von Brenemann<sup>6)</sup> studirt worden, wobei derselbe zu folgenden Resultaten gelangte:

<sup>1)</sup> E. Pat. Nr. 6925 u. 13 315, 1894. — <sup>2)</sup> E. Pat. Nr. 20 722, 1889; Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 392. — <sup>3)</sup> E. Pat. Nr. 6621, 1894; Chem. Znd. 1895, S. 123. — <sup>4)</sup> E. Pat. Nr. 21 997, 1895; Zeitschr. f. Electrochem. 1896, S. 275. — <sup>5)</sup> D. R.-P. Nr. 92 810; Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 405; Zeitschr. f. Electrochem. 1897, S. 145. — <sup>6)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 11, Nr. 1 u. 2; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 173.

1. Die zur Cyanbildung erforderliche Temperatur ist nicht so hoch, als anfangs vermuthet wurde, doch ist immerhin helle Rothgluth nöthig; für Ammoniak nur duntle Rothgluth.

2. Die Gegenwart von freiem Sauerstoff ist zu vermeiden.

3. Wasser in geringer Menge hindert die Cyanbildung nicht, größere Mengen sind wahrscheinlich zur Ammoniakbildung erforderlich.

4. Die langdauernde Berührung von Stickstoff und Kohlenstoff ist weniger wichtig, als gründliche Mischung aller an der Reaction theilnehmenden Stoffe.

5. Die Gegenwart einer kräftigen Basis ist Grundbedingung; unter gewissen Verhältnissen kann auch Ammoniak als Basis dienen.

6. Alkalien sind als Basen vorzuziehen, besonders Kali, wahrscheinlich in Folge der Wirkung des leicht reducirten Metalles. Baryt wieder ist die beste Basis der alkalischen Erden.

7. Ammoniak und Cyan entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach unter sonst gleichen Verhältnissen bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenem Wassergehalte der Gase.

8. Kohlenoxyd und andere reducirende Gase sind vielleicht von günstigem Einflusse, während Sauerstoff, Kohlensäure, Dampf im Ueberschusse ohne allen Zweifel nachtheilig wirken. Die Wirkung von Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff ist nicht bekannt, aber wohl kaum günstig.

9. Kohlenwasserstoffe wirken günstig und gestatten unter geeigneten Verhältnissen sowohl die Bildung von Cyan, wie von Ammoniak ohne Mitwirkung einer anderen Base.

10. Der Einfluß von Druck ist nicht studirt, aber wohl eines Versuches werth.

Im gleichen Sinne spricht sich auch Fawcitt<sup>1)</sup> aus. Nach W. Hempel<sup>2)</sup> wird die Bildung von Cyan aus Kohlenstoff durch zunehmenden Druck wesentlich begünstigt. N. Caro<sup>3)</sup> verwirft die Liebig'sche Anschauung, wonach der Kohlenstoff sich unter dem Einflusse der Base mit Stickstoff zu Cyan vereinigt, welches sich an die Base unter Bildung von Cyanür anlagert. Er ist vielmehr der Meinung, daß eine vorgängige Bildung von Carbid stattfindet, was aus Beobachtungen und Resultaten der erwähnten Verfahren hervorgeht. Die gleiche Annahme ist auch bereits früher von Berthelot<sup>4)</sup> ausgesprochen worden. Derselbe hat gezeigt, daß Acetylen unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung sich mit Stickstoff vereinigt und Blausäure bildet; auf die gleiche Weise geht das Kaliumcarbid  $K_2C_2$  durch Absorption von Stickstoff in Cyankalium über, wenigstens konnte die Absorption von Stickstoff bei einem auf bestimmte Weise hergestellten Carbid beobachtet werden.

Die synthetische Darstellung von Cyaniden (und Ammoniak) aus atmo-

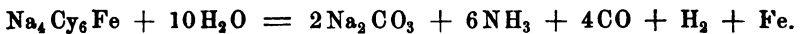
<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 30. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1890, S. 3388; Wagner-Fischer's Jahresber. 1891, S. 588. — <sup>3)</sup> Chem. Ind. 1895, S. 287. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 67, 141.

sphärischem Stickstoff auf feurigem Wege hat N. Caro bis jetzt keine günstigen Resultate ergeben, weil die angewendeten Methoden eine ganze Reihe kraftverzehrender Reactionen zu ihrer Ausführung erheischen. Vielleicht gelingt es bei der jetzigen Billigkeit des Acetylen (aus Calciumcarbid), synthetische Blausäure aus Acetylen und Stickstoff durch Anwendung des elektrischen Funkens (Berthelot) darzustellen, oder auf demselben Wege aus Methan (aus Aluminiumcarbid) und Stickstoff (Figuiet, Compt. rend. 102, 694). Positive Erfolge sind aber zunächst nicht zu verzeichnen.

### C. Bildung von Ammoniak bei anorganischen chemischen Fabrikprocessen.

In manchen Fällen, wo Natronsalpeter zu Oxydationszwecken verwendet wird, bildet sich Ammoniak, und die Idee ist aufgetaucht, dieses zu verwerthen. Dies ist z. B. der Fall mit dem in sehr merklichen Mengen bei der Oxydation der Schwefelverbindungen durch Salpeter in der Fabrication von kaustischer Soda gebildeten Ammoniak. Ph. Pauli<sup>1)</sup> war der Erste, welcher die Bildung von Ammoniak bei diesem Prozesse beobachtete. Lunge und Smith<sup>2)</sup> stellten ausführliche Untersuchungen über die Oxydation der Schwefelverbindungen in kaustischer Soda durch Salpeter an. Man ist auch der technischen Gewinnung des Ammoniak bei diesem Prozesse schon näher getreten, allein es scheint sehr schwer, diese kleine Menge von Ammoniak, welche in einem sehr großen Volum anderer Gase enthalten ist, praktisch zu verwerthen. Dennoch ist dies in Luftig gelungen, wo man im Jahre 1884 aus dieser Quelle 60 Tonnen schwefelreiches Ammoniak gewonnen hat<sup>3)</sup>. Das Verfahren wird zur Zeit noch geheim gehalten.

In der Kohlsoda und Kohlpotasche, welche durch Leblanc's Verfahren gewonnen werden, finden sich bekanntlich stets mehr oder weniger bedeutende Verunreinigungen von Cyanverbindungen, welche man durch Glühen oder einen Zusatz von Salpeter zerstört. L. L. Mathieson und J. Pawliczek<sup>4)</sup> wollen dieselben nicht durch Oxydation entfernen, sondern mit überhitztem Dampf von 300 bis 500° in Ammoniak überführen. Bei Einhaltung dieser Temperatur, welche den Dissociationspunkt des Ammoniak nicht überschreitet, geht diese Reaction nach folgender Gleichung sehr regelmäßig von statten:



Aus diesem Grunde arbeiten die Erfinder besonders darauf hin, beim Leblanc-Sodaprocesse möglichst viel Ammoniak zu erzeugen. Diesen Zweck erreichen sie durch

- 1) Verwendung stark stickstoffhaltiger Mischkohle;

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [4] 23, 248. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 1883, S. 298 u. 317. — <sup>3)</sup> Muspratt-Stohmann, Chemie, 4. Aufl., 1, 880. — <sup>4)</sup> D. R.-P. Nr. 40987; E. P. Nr. 6456, 1886; Chem. Ind. 1889, S. 439; Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 351.

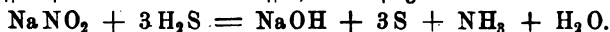


- 2) die Einrichtung sogenannter Nachbeschickungen in den Revolverofen kurz vor dem Zeitpunkte des Steifwerdens. Ein Drittel der ganzen Beschickungsmenge kann zu diesem Zwecke zurückbehalten werden, ohne die Arbeit zu beeinträchtigen;
- 3) Einhalten möglichst niedriger Temperatur in dem Revolverofen gegen Ende des Processes.

Die Nohsoda wird, nachdem sie aus dem Ofen gezogen ist, durch Brechwerke rasch gröblich zerkleinert und fällt in die Zerlegungskessel, worin sie auf 300 bis 500° abkühlt. Dann wird Dampf von der gleichen Temperatur eingelassen, wodurch die Cyanverbindungen in Ammoniak übergeführt werden; nach dem Abtreiben des Ammoniacs wird die Temperatur auf 550 bis 650° gesteigert, so daß die Schwefelverbindungen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerstört werden. Die Gewinnung des Ammoniacs, sowie die Verwerthung des Schwefelwasserstoffs geschieht auf die bekannte Weise.

Hawliczek giebt an, daß Sodafabriken, welche wöchentlich 200 bis 250 tons Sulfat verarbeiten, nach diesem Verfahren jährlich 150 bis 200 tons schwefelsaures Ammoniak im Werthe von 36 000 bis 40 000 Mark als Nebenproduct gewinnen können.

Görlich und Wichmann<sup>1)</sup> bezwecken gleichfalls die Gewinnung von Ammoniak beim Leblanc-Proceß, indem sie den dabei auftretenden Schwefelwasserstoff auf Nitrite einwirken lassen, wobei folgende Reaction eintritt:



Das Verfahren von L. Traill (D. R.-P. Nr. 41 352 vom 27. Jan. 1887) bezweckt die Gewinnung von Ammoniak bei der Fabrication von schwefelsaurer Thonerde, in Form von Ammoniacalaun. Zu diesem Zwecke soll man dem Gemenge von organischer Substanz (Braunkohle) mit Alaunschiefer vor der Röstung 1 Proc. Gyps zusetzen. Das bei der Röstung aus der organischen Substanz gebildete Ammoniak wird dann nicht, wie es bisher geschehen ist, in Form von kohlensaurem Ammoniak verflüchtigt, sondern größtentheils in der von schwefelsaurem Ammoniak gebunden, welches man beim Auslaugen des Röstgutes zusammen mit den Sulfaten von Thonerde, Kalk, Eisen zc. erhält. Ueber die weitere Aufarbeitung dieser Laugen vergleiche man die Patentbeschreibung selbst.

Die nachfolgenden Verfahren, welche die Erzeugung von Ammoniak aus anorganischen Substanzen zum Selbstzweck haben, gehören zwar naturgemäß nicht hierher, sollen aber der Einfachheit halber hier angeführt werden.

H. Baudoin und Escarpit<sup>2)</sup> wollen Ammoniak durch Erhitzen von 100 Thln. Chilisalpeter mit 40 Thln. Naphthalin auf etwa 600° erzeugen und den Proceß in einer Retorte mit continuirlicher Speisung ausführen. Aehnlich verfährt Foulcr<sup>3)</sup>, welcher gleichfalls Kohlenwasserstoffe mit Salpeter gemischt in einer Retorte höherer Temperatur aussetzt.

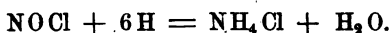
<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 87 135; Wagner-Fischer's Jahressber. 1896, S. 372. —

<sup>2)</sup> Franz. Pat. Nr. 205 584, 1890; Chem.-Ztg. 1891, S. 184; Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1892, 3, 90. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 57 254, 75 610, 76 724; Chem. Ind. 1894, S. 533.

Diese Verfahren scheinen aussichtslos zu sein, da bekannt ist, daß Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin etc., bei den hier in Frage kommenden Temperaturen nicht in einer Weise zerfallen, daß sich Ammoniak bilden könnte.

C. Kellner<sup>1)</sup> will Natriumsalpeter elektrolysiren unter Anwendung von elektrolytisch gewonnenem Natriumamalgam. Eine Lösung von Kochsalz wird elektrolytisch mit Quecksilber als Kathode und unter Verwerthung des freiwerdenden Chlors. Das gebildete Natriumamalgam wird als Kathode in einer Lösung von Natriumsalpeter benutzt, in welche eine zweite Elektrode eintaucht, um so die bei der Umsetzung zwischen Natrium und Chlorsalpeter in Ammonium- und Natriumhydrat frei werdende Elektrizität gewinnen und verwerthen zu können.

Auch Kaschen und Brod<sup>2)</sup> wollen Natriumsalpeter zu Ammoniak reduciren. Sie erhizen ein Gemisch gleicher Moleküle Natriumsalpeter und Kochsalz mit überschüssiger Schwefelsäure und leiten das entstehende Nitrosylchlorid mit Wasserstoff über glühenden, platinirten Asbest, wobei folgende Reaction eintreten soll:



Sie wollen auch das Nitrosylchlorid durch Stickstoff und Stickstoffoxyde ersetzen, wobei dann statt Chlorammonium freies Ammoniak und Wasser entstehen soll.

Aus der Reinigungssäure (acid tar) der schottischen Schieferölindustrie, welche stark pyridinhaltig ist, will Redwood<sup>3)</sup> dadurch Ammoniak herstellen, daß er dieselbe mit Kalk neutralisirt und in Retorten bei Gegenwart von überhitztem Dampf destillirt; er erhält dabei einen neutralen Theer und Ammoniak, welches 21 Proc. des vorhandenen Stickstoffs repräsentirt, während 63,4 Proc. in freiem Zustande entweichen. Abgesehen davon, daß die Pyridinbasen an sich ein werthvolles Product sind, dürfte sich das Verfahren in Folge der geringen Ausbeute an Ammoniak kaum rentiren.

#### D. Ammoniak aus Urin, Spüljauche und anderen thierischen Auswurfproducten.

Der Urin ist zweifelsohne die älteste Quelle von ammoniakalischen Producten, und ist bis zu einer verhältnismäßig jungen Epoche die einzige praktisch zu Fabricationszwecken verwerthete gewesen. Der älteste Chemiker, der wirklich diesen Namen verdient, der Araber Geber, welcher in dem achten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebte, bereitete ganz sicher Salmiak aus Urin und Kochsalz. Auf diesem Wege dargestellter Salmiak war schon 1410 ein Handelsartikel in Europa, und der Jesuit Sicard beschreibt 1720 eine von ihm im Nil-Delta besuchte Fabrik dieser Art. In Aegypten wurde Salmiak gemacht, indem man Kameeldünger mit Salz mischte, verbrannte und das Sublimat sammelte, wie wir in dem Abschnitte „Salmiak“ näher beschreiben werden.

<sup>1)</sup> E. Pat. Nr. 13722, 1893; D. R.-P. Nr. 80300; Zeitschr. f. Electrochem. 1894, S. 23; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, Ref., S. 505. — <sup>2)</sup> E. Pat. Nr. 7288, 1895; Chem. Znd. 1896, S. 532. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 108.

Gefaulter Harn, in dem der Harnstoff in kohlen-saures Ammoniak übergegangen ist, ist seit Jahrhunderten von den Färbern zur Wollwäſche und für andere Zwecke verwendet worden, und findet noch jetzt bis zu einem gewissen Grade dieselbe Verwendung.

Die methodische Auffammlung von Urin, Kloakeninhalt oder Spüljauche und die Aufarbeitung derselben für Ammoniakverbindungen ist in der Nachbarschaft einiger großer Städte, z. B. von Paris, ausgeführt worden; aber diese Industrie repräsentirt nur einen kleinen Theil der ungeheuren Mengen von thierischen Auswurfstoffen, welche auf anderen Wegen fortgehen, und liefert nur einen verhältnißmäßig kleinen Bruchtheil der im Handel vorkommenden Ammoniakverbindungen.

Normaler Urin enthält 20 bis 35 g Harnstoff im Liter; ein Erwachsener producirt täglich 22 bis 37 g Harnstoff, zugleich mit  $\frac{1}{30}$  bis  $\frac{1}{60}$  dieses Gewichtes an Harnsäure. Dies entspricht 12,5 bis 21 g  $\text{NH}_3$  im Tage oder 4 bis 7,5 kg  $\text{NH}_3$  im Jahre. Wenn Urin sich selbst überlassen bleibt, so geht er nach kurzer Zeit in eine Art von Gährung über, als deren Resultat Harnstoff oder Carbamid,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , in Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , übergeht, unter dem Einflusse eines mikroskopischen Spaltpilzes. Wenn man alles im Urin Londons enthaltene Ammoniak gewinnen könnte, so würde dies jährlich über 60 Mill. Kilogramm schwefel-saures Ammoniak ausmachen.

In Paris<sup>1)</sup> werden täglich 2200 obm oder Tonnen Urin und Excremente aus den Kloaken (fosses) entnommen, theilweise mit Eisen- oder Zinkvitriol desinfectirt und dem Abſitzen in großen Behältern überlassen, wo die festen Stoffe sich von der flüssigen Jauche trennen, welche 85 bis 95 Proc. des Ganzen ausmacht und nun „eau vanne“ genannt wird. In drei oder vier Wochen ist die Gährung beendigt; der Harnstoff ist verschwunden und es ist hauptsächlich kohlen-saures Ammoniak entstanden, mit etwas Schwefelammonium, schwefel-saurem Ammoniak, Salmiac, phosphor-saurer Ammon-Magnesia, organischen Aminbasen und anderen Substanzen von intensiv unangenehmem Geruche. Dabei findet stets ein bedeutender Verlust an Stickstoff statt, theils in elementarem Zustande, theils durch Verdampfung von Ammoniak und theils durch dessen Drydation zu Salpetersäure. Am Ende der Gährung wird die klare Jauche von dem schlammigen Abſatz getrennt, welcher in Dünger übergeführt wird, aber stets mit großem Verluste und mit großer Veräufstigung der Nachbarschaft. Verschiedene Verfahren sind zur Behandlung dieses sehr unangenehmen Schlammes eingeführt worden, welche wir kurz beschreiben wollen. Das Bilange-Verfahren, welches zu Bondy ausgeführt wird, nimmt den ganzen Kloakeninhalt in Behandlung. Man mischt ihn mittelst mechanischer Rührwerke mit einer genau gemessenen Menge von Chemikalien, welche schnelles Abſitzen begünstigen sollen, und hauptsächlich aus Kalkmilch vom specif. Gew. 1,16 bis 1,20 bestehen. Die Mischung kommt zur Klärung in Behälter, welche je 500 Tonnen fassen. Nach einer Stunde wird das klare

<sup>1)</sup> C. Vincent, Industrie des produits ammoniacaux, Enc. chim. Frémy, 2<sup>me</sup> section, 10. Bd., 2. Heft, S. 7.

weggepumpt; es hat Bernsteinfarbe und enthält freies Ammoniak. Die Eiweißsubstanzen fallen mit dem kohlensauren Kalk und den meisten Verunreinigungen aus. Die weggepumpte Flüssigkeit wird durch frische Mischung aus den Mührwerken ersetzt; der klare Theil wird wieder decantirt, und man fährt hiermit fort, bis der Behälter ganz mit Schlamm angefüllt ist. Der dicke Schlamm wird nun durch Dampf erhitzt, in welchem Zustande er sich leichter pressen läßt; und durch Filterpressen gedrückt. Das beim Erhitzen entweichende Ammoniak wird in mit Schwefelsäure gefüllten Gefäßen zurückgehalten. Die aus der Filterpresse kommenden Preßkuchen sind um so reicher an Stickstoff, je weniger Kalk vorher angewendet worden war. Je 100 cbm Kloakeninhalt liefern 75 cbm klare Sauche und 25 cbm Schlamm, aus dem 6 bis 7 Tonnen Preßkuchen mit 50 Proc. Wassergehalt gewonnen werden, deren Düngewerth übrigens gering ist. Die Flüssigkeit geht in die Ammoniakblasen.

Der Kueng-Proceß wird an mehreren anderen Orten, z. B. in Versailles, ausgeführt. Der Kloakeninhalt wird in geschlossenen Behältern aufgesammelt, wo er durch Zickzackcanäle passirt und ein erstes Absetzen erleidet. Die zuletzt herauskommende klare Flüssigkeit geht in die Ammoniakblasen. Der dicke Absatz wird in einen geschlossenen Mischapparat gepumpt, wo man ihm Aluminiumchlorid, Eisenchlorid und phosphorsauren Kalk zusetzt, um ihn leichter pressbar zu machen und ihm mehr Düngewerth zu geben. Das Reagens wird dargestellt, indem man eine Mischung von 15 Thln. Bauxit, 75 Thln. natürlichem Kalkphosphat und 3 Thln. Eisenoxydhydrat (Brauneisenstein) mit 110 Thln. Salzsäure und 150 Thln. Wasser behandelt. Zu jedem Cubitmeter des dicken Schlammes werden 50 kg der aus der Reaction entstehenden Flüssigkeit gesetzt. Nach 24 stündiger Ruhe hat sich eine erhebliche Menge klarer und nur wenig riechender Flüssigkeit oben angesammelt und wird decantirt, und der Absatz wird mittelst comprimirter Luft durch Filterpressen getrieben. Die Preßkuchen enthalten alle Phosphorsäure als Bicalcium-Phosphat, niedergeschlagen durch das Ammoniumcarbonat, zugleich mit Calciumcarbonat; das Eisen hat die Schwefelverbindungen absorbiert und die Thonerde hat die albuminösen und schleimigen Substanzen so modificirt, daß sie die Filtration nicht mehr behindern. Der Stickstoffgehalt des Preßkuchens beträgt 3 bis 3½ Proc., derjenige an assimilirbarer Phosphorsäure 10 bis 12 Proc.

Die hier verwendeten Ammoniakblasen müssen speciell darauf eingerichtet sein, den solchen Substanzen anhaftenden Geruch zu vermeiden; sie werden im dritten Capitel beschrieben werden.

Es ist kaum nöthig, zu erwähnen, daß solche Proceße sich nur auf concentrirten Kloakeninhalt, nicht auf die mit Wasser verdünnte Spülsauche aus Wasserclosets z. beziehen.

Ueber einen völli gen gelungenen Versuch, aus Fäcalwässern durch Destillation mit Kalk den größten Theil ihres Stickstoffgehaltes in Form von schwefelsaurem Ammoniak zu gewinnen, der in Amsterdam ein Jahr lang fortgesetzt wurde, berichtet Retjen<sup>1)</sup>. Die angewandten Apparate waren den-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 294; Chem. Znd. 1893, S. 341.

jenigen ähnlich, die man zur Destillation des Gaswassers benutzt und vermochten in 24 Stunden 50 cbm Fäcalwasser zu bewältigen. Der Gehalt der letzteren an Trockensubstanz betrug 2,018 Proc., an freiem Ammoniak, an Ammonsalzen und stickstoffhaltigen Substanzen berechnet auf Ammoniak 0,326 Proc., von welchem die Rückstände im Destillirapparate nur noch 0,00848 Proc. aufwiesen. Gewonnen wurden aus 8750 cbm der Wässer 72100 kg schwefelsaures Ammoniak; zur Zersetzung waren erforderlich 123000 kg Aetzkalk und 153000 kg Kohle; sowie ferner zur Bindung des Ammoniaks 72000 kg Schwefelsäure von 60° B $\acute{e}$ . Dabei wurden die festen Bestandtheile mit Kalk gemengt in Filterpressen als Kalktuchen gewonnen; welche als gutes Düngemittel für gewisse Bodenarten sich vorzüglich eigneten, während die Abwässer in völlig unschädlichem Zustande den Flußläufen zugeführt werden konnten.

Selbst wenn man den Werth dieses Düngers, welcher bei einem Trockengehalte von etwa 58 Proc. 52,27 Proc. kohlensauren Kalk; 0,518 Proc. Stickstoff, 0,155 Proc. Kali und 0,157 Proc. Phosphorsäure enthält, vernachlässigt, ermäßigen sich die Betriebskosten durch den Reingewinn aus schwefelsaurem Ammoniak auf 44 Cents pro Cubikmeter Fäcalwasser, so daß man in Amsterdam ernstlich damit umgeht, alle Fäcalwässer auf diese Weise zu verarbeiten und Vorkehrungen getroffen hat, welche es ermöglichen, täglich 250 cbm zu bewältigen.

Wir wollen nun die neueren hierauf bezüglichen Patente aufzählen.

J. P. Rickman und J. B. Thompson (E. P. Nr. 3305, 1882) setzen zu Urin oder Kloakeninhalt faulende Ochsgalle als Ferment. Der obere Theil des geschlossenen Behälters, in dem die Masse aufbewahrt wird, steht in Verbindung mit einem mit Schwefelsäure gefüllten Behälter zur Absorption des entweichenden Ammoniaks. Die in dem Gährungsbehälter zurückbleibende Flüssigkeit wird später bei niedriger Temperatur destillirt, wobei die Dämpfe von der direct geheizten Blase zuerst durch frische Flüssigkeit in einer kalten Blase und dann in die Absorptionsgefäße gehen.

J. Young (D. R.-P. Nr. 27034) destillirt einen Theil der Spüljauche oder der Abwässer der Zuckerrfabriken, entweder für sich oder mit Kalk gemischt, bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, oder darüber oder darunter, ab; das Destillat enthält mehr Ammoniak als die ursprüngliche Spüljauche. Sein Apparat besteht aus einer Anzahl von langen Kästen, von treppenförmiger Anordnung, mit falschen Böden von solcher Neigung, daß, wenn die Kästen mit vorher erwärmter und mit Kalk gemischter Flüssigkeit gefüllt sind, der am Boden einströmende Dampf vermittelst eines Vacuums durch die ganze Batterie von Kästen durchgesaugt werden kann, während frische Lauge fortwährend oben ein- und unten ausströmt. Auch Cylinder kann man statt der Kästen anwenden.

J. Duncan (D. R.-P. Nr. 27148 und 28436) behandelt die mit Kalk gemischte und durch Absetzen geklärte Spüljauche mit Dampf in der Art, daß die Temperatur von 30° nie überschritten wird. Dies geschieht ver-

mittelt einer Batterie von Gefäßen, in denen sich Dampf und Flüssigkeit entgegengeführt werden. Wenn die Flüssigkeit nur noch etwa 0,5 g  $\text{NH}_3$  pro Liter enthält, nimmt der Dampf höchstens  $\frac{1}{300}$  seines Gewichtes an Ammoniak in einem Vacuum auf, in dem Wasser bei 21° siedet. Man entzieht daher dem Dampfe das Ammoniak durch Schwefelsäure und verwendet den „gereinigten“ Dampf von Neuem (?).

F. J. Bolton und J. A. Wanklyn (D. R.-P. Nr. 17 386) lassen die Dämpfe von erhitzter Spüljauche, gemischt mit Luft oder Kohlensäure, durch Schichten von porösem Calciumsulfat, mit oder ohne Mischung mit Calcium- und Eisenphosphat, Chlorcalcium, Doppelsalzen desselben mit Chlortalium oder Chlornatrium, oder Kalium-Magnesiumchlorid streichen. Das Ammoniumcarbonat setzt sich mit diesen Reagentien in Calciumcarbonat und Ammoniumsulfat oder Salmiak um. Wenn die Reaction weit genug gegangen ist, so erhitzt man die Mischung, worauf die umgekehrte Reaction stattfindet: kohlen-saures Ammoniak entweicht (selbstredend dissociirt in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) und die ursprünglichen Salze bleiben zurück, um wieder benutzt zu werden.

E. H. Schneider (D. R.-P. Nr. 27 671 und 32 890) befördert die natürliche Abklärung der Jauche durch Zusatz von Chlorcalcium, wobei das Ammoniak in eine sich nicht verflüchtigende Verbindung umgesetzt und die schleimigen Stoffe niedergeschlagen werden. Bei alter Jauche erhält man eine klare, leicht abzulassende Lauge; bei frischer Jauche ist eine weitere Klärung durch schwefelsaure Thonerde rätlich.

Richters und Hagen (D. R.-P. Nr. 14 210) pressen Luft mittelst durchlöcherter Röhren in eine Mischung von Spüljauche oder Kloakeninhalt mit Kalk und condensiren das Ammoniak durch Schwefelsäure in Koks-thürmen.

Brullé und Leclerc (E. P. Nr. 1086, 1880) lassen die Jauche in dünnen Schichten über erhitzte Oberflächen laufen und einen Luftstrom darüber streichen, um das Ammoniak auszutreiben.

J. van Ruymbecke (Am. Pat. Nr. 342 237) will organische Substanzen enthaltende Flüssigkeiten einem schnellen Fäulnißproceß dadurch aussetzen, daß er sie als Sprühregen auf mit Fäulnißfermenten getränkte Substanzen einwirken läßt, in Gegenwart eines Luftstromes, so daß Luft, Ferment und Flüssigkeit in innige Verührung gebracht werden. Die entweichende Luft wird ihres Ammoniaks durch Behandlung mit Schwefelsäure beraubt, und die rückständige Flüssigkeit ebenfalls wie gewöhnlich auf Ammoniak verarbeitet.

Buhl und Keller (D. R.-P. Nr. 27 671) mischen die Fäcalien mit etwas Kalksalz und rohem Manganchlorür (Rückstand von der Chlorbereitung), lassen abklären und destilliren das Ammoniak ab. Statt Manganchlorür können auch Aluminiumsulfat oder Zinksulfat angewandt werden. Auf 1 cbm Fäcalien kommen 4 bis 16 kg Zinksulfat, je nach der Consistenz der Masse. Dabei tritt eine Art von Gerinnen ein, so daß sich die flüssigen Bestandtheile durch Decantiren leicht von den festen trennen lassen. Der Dri passirt eine

Filterpresse und die Presskuchen werden getrocknet und gemahlen als Poudrette-Dünger mit einem Gehalte von 2,6 bis 3,5 Proc. Stickstoff und 5,5 bis 6,3 Proc. phosphorsaurem Kalk in den Handel gebracht. Die Ausbeute hiervon beträgt 50 bis 80 kg pro Cubikmeter Fäcalsmasse. Die filtrirte Flüssigkeit unterliegt der Destillation mit Kalk, wobei etwa 75 Proc. des in den Fäcalien vorhandenen Ammoniak's gewonnen werden.

Ein wenig aussichtsvolles Verfahren auf Gewinnung von Ammoniak aus Fäcalien hat sich auch Wedemeyer (D. R.-P. Nr. 87 591) patentiren lassen.

Dünger und andere stickstoffhaltige Stoffe, deren Cellulosestoffe zur Pappen- und Papierfabrikation geeignet sind, geben beim Kochen mit Kalk selbst im Autoclaven bei 8 Atm. Druck nur etwa die Hälfte ihres Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak ab. Setzt man diesen Stoffen nach Raft<sup>1)</sup> anßer 5 Proc. Kalk noch 2 Proc. Kochsalz zu, so läßt sich aller vorhandene Stickstoff als Ammoniak gewinnen.

W. Bruch<sup>2)</sup> beschreibt die Gewinnung von Ammoniak bei der Reinigung von städtischen Abwässern.

### E. Ammoniak aus Guano.

Abgesehen von den zuweilen im peruanischen Guano gefundenen Absätzen von kohlensaurem Ammoniak (S. 3) kann man bedeutende Mengen von Ammoniak aus Guano durch Erhitzen mit Kalk erhalten. Dieses Verfahren ist 1841 von Young patentirt worden; aber es kann nicht lohnend sein, da der directe Düngewerth des Guanos höher als derjenige der daraus darstellbaren Ammoniaksalze ist. Dies geht auch sehr deutlich aus einem Patente von Bunte und Grahn<sup>3)</sup> hervor, welches gerade umgekehrt auf der Anreicherung des Ammoniakstickstoffs in künstlichen Düngemitteln, wie Superphosphaten und Guano beruht. Die Erfinder leiten die aus einem Colonnennapparat mit Kalk unter Mitwirkung eines Gas- oder Luftstromes entwickelten Ammoniakdämpfe durch eine Reihe von Reinigungsstäben, wie sie in der Leuchtgasfabrikation üblich sind, welche auf Hüden statt der Gasreinigungsmasse Superphosphat enthalten, oder sie schalten direct hinter der Condensation der Leuchtgasfabriken Superphosphatreiniger ein. Auf 20 000 cbm Gas ist 1 cbm Superphosphat mit 18 bis 19 Proc. löslicher Phosphorsäure erforderlich. Zu möglichster Anreicherung mit Ammoniak gelangt das Superphosphat zweimal zur Anwendung, eventuell bis es einen Gehalt von 7 bis 8 Proc. Stickstoff aufweist.

Nach Ries<sup>4)</sup> hat sich dies Verfahren auf der Münchener Gasanstalt außerordentlich bewährt.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 40 980; Wagner-Fischer's Jahresber. 1888, S. 1175. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 79 486; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 153. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 47 601; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 593. — <sup>4)</sup> Journ. f. Gasbel. 1887; Wagner-Fischer's Jahresber. 1888, S. 91.

### F. Ammoniat aus Knochen, Horn, Leder, Wolle, Haaren und anderen thierischen Stoffen.

Die Verkohlung von Knochen wird in großem Maßstabe zur Fabrication von Knochenkohle ausgeführt, ein Artikel, der bedeutende technische Verwendung besitzt. In Deutschland und Frankreich geschieht diese Operation meist in über einander gesetzten eisernen Töpfen, von denen eine große Zahl auf einmal in einem Ofengewölbe aufgestellt sind und durch ein seitliches Feuer geheizt werden. Hierbei mischen sich die Feuergase mit den von den verkohlenden Knochen ausgegebenen, und das in den letzteren enthaltene Ammoniat wird dadurch zu verdünnt, um condensirt werden zu können; auch ist von vornherein nicht viel davon vorhanden, da die Temperatur in diesem Falle sehr hoch ist und das meiste Ammoniat zerstört wird.

In England und Schottland wird Knochenkohle meist dargestellt durch Erhitzen der Knochen in eisernen oder Thonretorten, welche mit Condensationsapparaten nach Art der Gasfabriken versehen sind. Hier sammelt sich eine Art Theer, das „Dippel'sche Del“, und etwas Ammoniakwasser an. Dieser Theer besteht größtentheils aus Pyridinderivaten und ist bisher auch auf solche verwerthet worden. Das Ammoniakwasser wird genau so wie dasjenige der Gasfabriken aufgearbeitet; doch ist es wohl mehr als dieses mit Pyridinbasen verunreinigt.

In diesem Falle wird viel mehr Ammoniat als bei der Verkohlung in Töpfen gebildet, da hierbei die Gase unmittelbar, nachdem sie die Retorten verlassen haben, abgekühlt werden, während sie in den Topföfen der vollen Hitze der Feuergase ausgesetzt sind, wobei das Ammoniat zerlegt wird. Ueberdies ist die in den Retorten erreichte Hitze geringer als in den Töpfen, und gerade deshalb ziehen viele continentale Fabrikanten letztere vor, weil sie bessere Knochenkohle liefern.

Die zu verkohlenden Knochen müssen zuerst von den Fleischtheilen zc. durch 24 stündiges Einweichen in Wasser, am besten lauwarmes, und mechanische Reinigung befreit werden; sie werden dann durch cannelirte Walzen grob zerbrochen und einem Verfahren zur Entfernung des Fettes unterworfen. Dies bestand früher stets darin, sie mit Wasser zu kochen, am besten in einer durch eine Dampfchlange geheizten Wütte oder Pfanne, in der die Knochen in Drahtkörben aufgehängt sind; nach einigen Stunden Kochens findet sich sämtliches Fett oben schwimmend und wird sorgfältig abgeschöpft, worauf die mit Knochen gefüllten Körbe herausgehoben, die Knochen in denselben gründlich gewaschen und durch längeres Verweilen an der Luft getrocknet werden. In den letzten Jahren sind verschiedene Verfahren zur Entfernung des Fettes durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Benzin und dergl. eingeführt worden, wobei geschlossene Apparate angewendet werden, welche es gestatten, das Lösungsmittel wieder zu gewinnen, deren Beschreibung aber nicht hierher gehört.

Die getrockneten Knochen werden bisweilen sofort dem Verkohlungsproceß unterworfen, besonders wenn dieser in Retorten stattfindet; wenn sie jedoch in



Töpfen verkohlt werden, so zerbricht man sie gewöhnlich zuerst mittelst Zahn- oder Niffelwalzen, und siebt das Gut mechanisch ab, um die verschiedenen von den Consumenten verlangten Korngrößen schon von vornherein zu erhalten. Die kleineren Theilchen, welche als Kohle geringen Werth haben, werden zu Knochenmehl für Düngezwecke vermahlen; die gröbereren werden, jede Korngröße für sich, verkohlt.

Die Knochenverkohlungsretorten sind entweder horizontal, den Gasretorten ähnlich und werden in derselben Weise gefeuert; oder aber sie stehen senkrecht und können dann continuirlich betrieben werden, indem von Zeit zu Zeit ein Theil ihres Inhaltes unten ausgezogen und bei Ausfluß der Luft abgekühlt wird, während frische Knochen oben eingeführt werden. Die Gase werden durch ein seitliches Rohr im Obertheile abgeführt, und streichen zuerst durch eine hydraulische Vorlage oder einen ähnlichen Apparat, in dem sie durch eine kleine Schicht Wasser hindurchpassiren müssen; dann gehen sie in einen Kühlapparat, welcher aus einer Anzahl von senkrechten Röhren bestehen kann, die abwechselnd unten und oben verbunden und durch Luft oder einen Wasserregen gekühlt werden; zuletzt gehen sie in einen gewöhnlichen Kokssturm („Gaswäscher“ oder „Scrubber“). Die rückständigen Gase, welche noch einen sehr unangenehmen Geruch haben, werden in das Retortenseuer zurückgeführt und hier verbrannt. Dabei muß man darauf sehen, sie an einer sehr heißen Stelle einzuführen, damit die Verbrennung eine vollständige ist. Natürlich ist es am besten, die Bewegung der Gase durch einen Injector oder Exhaustor zu befördern. Die sich condensirenden Flüssigkeiten läßt man in Behältern abruhen, wo sich der Theer (das Dippel'sche Del) abscheidet; sein Gewicht steigt manchmal auf 1,7 bis 2 Proc. vom Gewichte der Knochen und er wird bisher meist auf Pyridinbasen verarbeitet oder zur Heizung der Retorten verbrannt. Das Ammoniakwasser wird ganz wie Gaswasser verarbeitet, wie es im 3. Capitel beschrieben werden wird; es giebt meist 6 bis 7 Proc. Ammoniumsulfat vom Gewichte der Knochen, von ziemlich geringer Qualität und stark gefärbt. (Wenn aller in den Knochen enthaltene Stickstoff in Ammoniak verwandelt würde, so würde dies eine Ausbeute von 20 bis 25 Proc. Sulfat bedeuten.)

Ein bisweilen in Frankreich ausgebildetes Verfahren besteht darin, das rohe Ammoniakwasser durch eine Schicht von Gyps zu filtriren; das Ammoniumcarbonat wird hierdurch in Sulfat umgewandelt, welches man durch Verdampfung gewinnt, während unlösliches Calciumcarbonat auf dem Filter zurückbleibt.

H. B. Lorenzen (D. R.-P. Nr. 9989) läßt die beim Verkohlen der Knochen entwickelten Gase über glühenden Kalk streichen, wodurch die theerigen Substanzen verbrannt werden, und condensirt das Ammoniak in mit verdünnter Schwefelsäure besetzten Koksstürmen.

H. J. und E. B. Castner (E. P. Nr. 4057, 1882) führen ebenfalls die Producte der continuirlichen Destillation von Knochen, gemischt mit Luft, durch heiße Röhren, dann über Kalkhydrat und nach der Abkühlung in Schwefelsäure. (Die Beimischung von Luft vor der Erhitzung wird sicher viel Ammoniak zerstören.)

Anderer thierische Abfälle (Wolle, Haare, Haut, Hörner, Federn, Schwämme, Leder und dergl.) werden besonders für zwei Zwecke angewendet, zur Blutlaugensalz- und zur Düngersfabrikation. Im ersteren, heute kaum mehr in Frage kommenden Falle werden die Abfälle zuweilen direct, oder nur nach einfachem Trocknen, in geschmolzene Potasche eingetragen, wobei natürlich kein Ammoniak gewonnen werden kann. Aber zuweilen verkohlt man die thierischen Stoffe zuerst in Retorten, genau wie es bei den Knochen beschrieben worden ist, und gewinnt das Ammoniak in derselben Weise. Man hat gefunden, daß die verkohlten Stoffe dieselbe Menge Cyanverbindungen wie die rohen liefern, das heißt höchstens ein Fünftel von der ihrem Stickstoffgehalt (10 bis 15 Proc.) entsprechenden. Hiernach würde das bei der Verkohlungs erhaltene Ammoniak ein reiner Gewinn sein; aber trotzdem wird dies nicht viel ausgeübt, weil die Kosten der Retortenverkohlungs jedenfalls den größten Theil des Gewinnes aufzehren. 1000 Thl. Horn liefern nach Dumas bei der Verkohlungs 500 Thl. Ammoniakwasser von 5 bis 7° B $\acute{e}$ . und 160 Thl. Dippel'sches Del. Ein Theil des Ammoniaks kann als festes Sublimat von kohlen-saurem Ammoniak gewonnen werden.

Die Verwerthung dieser thierischen Abfälle für Düngezwecke findet auf verschiedenen Wegen statt. Zuweilen dämpft man sie in geschlossenen Gefäßen, wodurch sie zerreiblich werden, mahlt sie dann und mischt sie mit Superphosphat zc. Zuweilen setzt man sie ohne weitere Vorbereitung den sonst dargestellten Düngemitteln zu, aber dann zersetzen sie sich im Boden äußerst langsam. Die erfolgreichste Behandlung scheint zu sein, sie in heißer concentrirter Schwefelsäure aufzulösen, was in gußeisernen Gefäßen geschehen kann, und diese Säure zur Fabrikation von Superphosphat zu verwerthen. In diesem Falle wird der meiste Stickstoff in Ammoniak verwandelt, analog der analytischen Methode von Kjeldahl zur Stickstoffbestimmung. Aber dieses Ammoniak wird natürlich nie im freien Zustande oder als ein Salz ausgeschieden, sondern sofort mit den anderen Theilen des chemischen Düngers incorporirt.

Ein anderes Verfahren gestattet das Ammoniak als solches zu verwerthen, und gründet sich ebenfalls so zu sagen auf ein sehr wohl bekanntes analytisches Verfahren, nämlich die Bestimmung von Stickstoff mit Natronkalk. P'Sôte behandelt die Abfälle mit einer 10 procentigen Natronlauge, in der Kälte oder bei so mäßiger Temperatur, daß kein Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Hierdurch werden die Stoffe in einen Brei verwandelt, oder ganz aufgelöst. Dieser mehr oder weniger dicke Brei wird mit gelblichem Kalk gemengt und die feste Masse in gußeiserne Retorten eingetragen, wo sie erhitzt wird, zuerst mäßig, um eine Zerflüchtung von Ammoniak zu vermeiden, dann auf Rothgluth. Das mit den Gasen entweichende Ammoniak wird durch Schwefelsäure condensirt. Der Rückstand besteht aus Natriumcarbonat und Kalk, aus welchen durch geeignete Behandlung das Aequatron (jedemfalls unvollständig), regenerirt und dann wieder verwendet werden kann.

H. Proschwitzky (D. R.-P. Nr. 10957) beschickt Retorten mit abwechselnden Schichten von 1 Thl. Lederabfällen und 4 Thln. Kalk. Die bei der Erhitzung entwickelten Gase läßt er zuerst durch Condensationsapparate zur

Abscheidung von Theer, Ammoniakwasser und rohem Ammoniumcarbonat, und dann durch Schwefelsäure streichen. Die zurückbleibende Mischung von verkohltem Leder und Kalk dient als Dünger, die nicht condensirten Gase zur Heizung der Retorten.

Th. Richters (D. R.-P. Nr. 13 594) tränkt Leder, Blut, Wolle, Haare oder andere thierische Abfälle mit einer Potaschelösung, trocknet die Masse und erhitzt sie in Röhren, aber nicht bis zur Schmelzung. Die flüchtigen Producte: Ammoniak, Theer und Gas, werden in gewöhnlicher Weise behandelt. Der Rückstand enthält Cyankalium, cyansaures Kali, Rhodankalium, Kaliumcarbonat, -hydrat, -sulfuret und Kohle. Er wird mit Wasser im Beisein von metallischem Eisen oder Eisenoxydhydrat ausgelaugt, wodurch das Cyankalium in Ferro-cyankalium übergeht, das man durch Krystallisation gewinnt; die Mutterlauge wird wieder zur Behandlung von thierischen Stoffen gebraucht und das darin enthaltene Alkali durch Zulassen von Kohlensäure während des Trocknens in kohlen-saures Kali verwandelt. (Ein dem obigen durchaus ähnliches Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Blutlaugensalz und Ammoniak wurde schon in den Jahren 1860 bis 1862 von Lunge und Justus Fuchs im fabrikmäßigen Maßstabe probirt, und einige tausend Kilogramm Producte hergestellt; aber das Verfahren wurde wegen der Schwierigkeit, die Schmelzung der Masse in den Retorten zu verhindern, aufgegeben, weil sie sich dann schwer herausbringen ließ und die Retorten schnell zu Grunde gingen. Es ist aber möglich, daß diese technischen Schwierigkeiten überwunden werden können. Das Ammoniak ist hierbei natürlich ein ganz secundäres Product.)

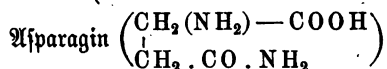
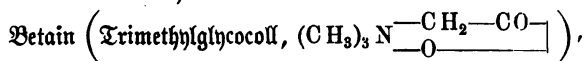
W. S. Marriot (E. P. Nr. 4369, 1881) destillirt thierische Abfälle in einem Ofen, an dessen Boden eine Mischung von Generatorgas mit der genauen zur Verbrennung nöthigen Menge von Luft eingeführt wird. (Jedenfalls wird die Temperatur hier zu hoch sein, um die Bildung von Ammoniak zu begünstigen.)

Versuche, welche Mond<sup>1)</sup> zur Gewinnung von Ammoniak aus Lederabfällen anstellte, führten zu keinem günstigen Resultate. Durch Destillation in eisernen Retorten wurde nur die Hälfte des vorhandenen Stickstoffs in Form von Ammoniak gewonnen; 6 bis 8 Proc. desselben blieben noch in der Kohle und auch ein Zusatz von Kalkhydrat verbesserte die Ausbeute nur um 1 bis 1,5 Proc. Bessere Resultate wurden erzielt, wenn der verkohlte Rückstand nochmals mit Kalkhydrat gemischt und wiederholt destillirt wurde, doch blieb auch in diesem Falle die Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück, so daß die Kohle schließlich, gemischt mit anderen Stoffen, nur als Dünger Anwendung finden konnte. Ähnliche Erfahrungen wurden auch in einer Fabrik für Knochenkohle später gemacht.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 505; Zeitschr. für angew. Chemie 1889, S. 513; Chem. Ind. 1890, S. 85.

### G. Ammoniak als Nebenproduct bei der Zuckersfabrikation.

Die Runkelrüben enthalten



und andere chemische Verbindungen, bei deren Zersetzung Ammoniak (mit Trimethylamin) abgespalten wird. Dies wird durch den Zusatz von Kalk zur Reinigung des Rübensaftes erleichtert, und in der That entwickelt der Saft nachher während seiner Concentration fortwährend kleine Mengen von Ammoniak. Man hat mehrmals vorgeschlagen, dieses zu gewinnen.

Vibrans (D. R.-P. Nr. 15513) aspirirt den mit Ammoniak gemengten Dampf, welcher sich im oberen Theile des Dicksaft-Verdampfapparates ansammelt, mittelst einer Pumpe und läßt ihn durch eine Säure streichen; ebenso behandelt er das aus den Saturationspfannen entweichende Ammoniak.

J. Huber<sup>1)</sup> erhielt bei der Verdampfstation der Zuckersfabrik Kremzier bei normaler Temperatur aus dem ersten Körper aus 100 cem Condensationswasser 0,0432 g Ammoniak, während die gemischten Condensate aus dem ersten und zweiten Körper im Mittel aus 100 cem noch 0,0320 g Ammoniak ergaben. Nach ihm läßt sich dasselbe aus den Dämpfen der Säfte durch Einspritzen von Alaunlösung gewinnen.

Zu dem gleichen Zwecke schlägt Bölske<sup>2)</sup> eine Behandlung der nicht condensirten Kochdämpfe bezw. der Brüden, bevor sie die Heizkammer der Verdampfapparate erreichen, mit gasförmigen, oder heißen, zerstäubten, flüssigen Säuren vor.

Weit wichtiger ist es aber, das in viel concentrirterem Grade in der Schlempe, d. i. dem Rückstande von der Gährung und Destillation der Melasse, enthaltene Ammoniak zu gewinnen. Das bekannteste Verfahren zu diesem Zwecke ist das von C. Vincent<sup>3)</sup>, dessen Hauptzweck die Fabrication von Trimethylamin und Chlormethyl ist; aber auch bedeutende Mengen von Ammoniak werden dabei erhalten, nämlich in einer Fabrik etwa 1600 kg schwefelsaures Ammoniak aus 98 Tonnen Melasse oder 400 Tonnen Schlempe pro Tag. Die eingedampfte Schlempe wird in Retorten verkohlt und die Gase der Condensation unterzogen; die sich abscheidende theerige Flüssigkeit wird mit einer Säure gesättigt und etwas eingedampft; beim Erkalten krystallisiren die Ammoniaksalze aus, welche schwerer löslich als die Salze der Aminbasen sind. Eine weitere Menge Ammoniak erhält man bei der trockenen Destillation des salzsauren Trimethylamins. Das so erhaltene Ammoniaksalz (gewöhnlich

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Zuckerrind. in Böhmen 19, 339; Wagn.-Fischer's Jahresber. 1895, S. 817; Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 123. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 52885.

— <sup>3)</sup> Compt. rend. 1877, 21. Mai und 8. October.

Salmiak) ist durch Eisenchlorid und Chlorblei aus den angewendeten Gefäßen stark verunreinigt, und wird gereinigt durch Auflösen in Wasser, Zusatz von Schwefelammonium, Filtriren, Krystallisiren und Ausschleudern der Krystalle.

E. Ernst (D. R.-P. Nr. 13 871) mischt mit der auf 1,38 concentrirten Schlempe noch heiß 25 Proc. getrockneten und gemahlenen Torf, 3 Proc. gemahlene Aegtalk und 6 Proc. fettes Del. Die Mischung wird in ein halbcylindrisches Blech gebracht und mit diesem in eine glühende horizontale Retorte eingeschoben, wobei Eisenschienen die unmittelbare Berührung zwischen dem Bleche und der Retortenwandung verhindern. Die sich bildenden Gase werden wie gewöhnlich behandelt. Weitere Patente desselben Erfinders (Nr. 17 869 und 18 549) beschreiben anderweitige Einrichtungen zur Entzündung der Mischung von Schlempe und Torf u. s. w.

K. Leberer und W. Gintl (D. R.-P. Nr. 17 874) calciniren die concentrirte Schlempe in continuirlichem Strome bei einer Temperatur von 350 bis 400° in einer horizontalen, mit archimedischer Schraube versehenen Retorte, so daß die Schlempekohle fortwährend an dem anderen Ende herauskommt und zur Gewinnung der Kalisalze bereit ist, während die Gase nach Vincent's Verfahren (siehe oben) behandelt werden.

F. X. Brosche (D. R.-P. Nr. 14 433) glaubt, daß 60 bis 70 Proc. des Stickstoffs der Schlempe als Ammoniak gewonnen werden, wenn man die Schlempe über Kalisalk destillirt, den man durch eine Mischung von Schlempekohle und Kalk erhält. Bis 80 Proc. erhält man, wenn die Dämpfe außerdem durch eine mit Kalisalk gefüllte Röhre geleitet werden.

Die Badische Gesellschaft für Zuckersfabrikation (D. R.-P. Nr. 15 702) extrahirt Schlempekohle mit Wasser, macht die Lösung mit Kalk caustisch, verdampft die Lauge und setzt davon so viel zu concentrirter Schlempe, daß auf je 100 Thle. trockener Schlempe 5 bis 15 Thle. Kalkhydrat kommen. Dann wird die trockene Destillation wie gewöhnlich ausgeführt.

Haring, Ehrenberg & Co. und N. Baswitz (D. R.-P. Nr. 15 751) lassen concentrirte Schlempe oder die von dem Osrose- oder Elutionsverfahren kommenden Laugen in sehr dünnem Strome in auf Dunkelrothgluth geheizte Retorten eintreten, so daß fast augenblickliche Vergasung eintritt. Die Gase, welche sehr reich an theerigen Stoffen sind, werden in zwischen den Retorten liegenden Röhren überhitzt, wobei der Theer (mit etwas Ammoniak?) zerstört wird, und gehen dann in Condensationsapparate.

Vergl. auch das Patent von R. Schiller (D. R.-P. Nr. 38 596).

Selbst aus der Schlempepotasche, welche zuweilen etwas Cyankalium enthält, wollen Legend und Dubernard (Fr. Pat. 27. Dec. 1876) Ammoniak durch Behandlung mit Dampf erhalten, nämlich 1 bis 4 Proc. Ammoniumsulfat von der Potasche (das wird sich kaum bezahlt machen!).

Emil Meyer<sup>1)</sup> will aus Melasserückständen neben Ammoniak und Alkalisalzen gleichzeitig Natriumsäure gewinnen. Er verschmilzt die Rückstände mit dem gleichen Gewichte Kali- oder Natronhydrat bei einer Temperatur von 180 bis

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 43 435.

220°. Ohne Schäumen findet gleichmäßige Ammoniantwicklung statt, während die organische Substanz zum größten Theil mit dem Alkali oxalsaures Salz bildet. Die Menge des zugesetzten Alkalis soll das 8- bis 20fache des in der Melasse bereits enthaltenen Alkalis betragen, je nach der Menge der organischen Stoffe der Melasse. Aus der gelösten Schmelze wird die Oxalsäure durch Kalk gefällt oder durch Eindampfen als Natriumsalz gewonnen. Die Mutterlauge davon wird wie jede Melasseasche auf Potasche oder Soda zc. weiter verarbeitet. Diese können caustifizirt und wieder in den Betrieb zurückgegeben werden. Die Caustifizirung wird mit den dünnen Entzuckerungslaugen ausgeführt, welche nach gehöriger Anreicherung mit Alkali in Dreiförper-Verdampfapparaten eingedampft werden und zum Verschmelzen der Melasserückstände dienen. Zum Caustifiziren kann der bei der Entzuckerung des Kalksaccharates im Ausscheidungsverfahren erhaltene Alkalk benutzt werden.

(E. Uhl & Co.<sup>1)</sup> haben ein Zusatzpatent zu diesem Verfahren genommen. Die Verbesserung besteht darin, daß sie in einer Zersetzungsbilase Alkali schmelzen und dann die vorher bestimmte Menge der Abfalllauge durch geeignete Vorrichtungen allmählig eintragen. Es soll hierdurch einer allzu stürmischen Ammoniantwicklung vorgebeugt werden, so daß man es ganz in der Hand hat, je nach Bemessung der jeweils zugegebenen Laugenmenge und der Frist zwischen den einzelnen Zugaben die Entwicklung des Ammoniaks nach Belieben zu regeln.

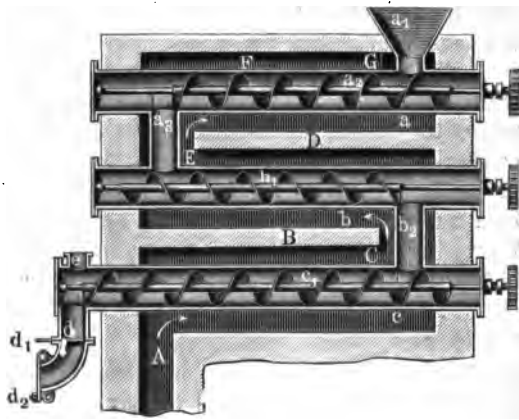
L. Sternberg<sup>2)</sup> dampft die von überschüssigem Kalk, Strontian oder Baryt befreiten Melasseentzuckerungslaugen auf etwa 45° B<sub>e</sub>. ein und mischt dieselben mit dem 1 $\frac{1}{2}$ - bis 2fachen Gewichte zerkleinerten Koks oder Glührückstandes. Die Melasse wird getrocknet und zerkleinert und in ähnlichen Retorten destillirt, wie solche zur Wiederbelebung der Knochenkohle üblich sind. Am oberen Ende der Retorten wird überhitzter Wasserdampf eingeführt, welcher zusammen mit den entwickelten Gasen am unteren Ende entweicht; nach Entfernung des überschüssigen Dampfes werden die Gase einem mit Ziegelsteinen ausgesetzten Kieselthurme zugeführt, in welchem sie einer freien Schwefelsäure enthaltenden Ammonsulfatlösung entgegen geleitet werden. Das hier entweichende Wassergas gelangt in einen Gasometer und dient zur Heizung der resultirenden Ammonsulfatlösung bis zur Krystallisation. Das Verfahren bezweckt eine bessere Ausbeute an Ammoniak, indem die im oberen Theile der Retorte aus frischem Materiale anfänglich entwickelten flüchtigen Stickstoffbasen zusammen mit Wasserdampf über die glühende poröse Masse im unteren Theile der Retorte geleitet werden, welche als Contactkörper dienen und die Verwandlung der Stickstoffbasen in Ammoniak bewirken.

Neuerdings hat Sternberg<sup>3)</sup> sein Verfahren, bezw. den dazu dienenden Apparat bedeutend verbessert. Er theilt mit, daß die Entbindung des Ammo-

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 47 190, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 43 435; Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 21 [III], S. 460. — <sup>2)</sup> Am. Pat. Nr. 486 647, 1892; D. R.-P. Nr. 78 442; Chem. Ind. 1893, S. 341; Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 652; Wagn.-Fischer's Jahresber. 1894, S. 463. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 105 638; Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 1063.

nials aus dem wie vorstehend präparirten Material unter  $100^{\circ}$  beginnt und bei  $150^{\circ}$  schon sehr beträchtlich ist, daß aber bei einer Temperatur von  $300^{\circ}$  bereits mehr als 50 Proc. der Stickstoffverbindungen in Ammoniak übergeführt werden. Bei steigender Temperatur bildet sich auch aus den schwerer zersehblichen Stickstoffverbindungen Ammoniak, und bei etwa  $500^{\circ}$  ist die Zerlegung praktisch beendet. Fig. 4 zeigt den zur Ausführung dieses Processes dienenden Apparat im Längenschnitt. Aus der Zeichnung ist eine Feuerung mit drei über einander gelagerten Heizkammern ersichtlich, in welche je eine horizontale Retorte eingebaut ist; die Retorten sind durch verticale Röhren mit einander verbunden und mit mechanisch bewegten Förderschnecken ausgerüstet. Man ersieht daraus ferner an der obersten Retorte den Füllrumpf  $a_1$ , welcher zum Einbringen des

Fig. 4.



Material, und an der untersten Retorte das Rohr  $d$ , das zur Entfernung der ausgenutzten Beschickung bestimmt ist. Die heißen Verbrennungsproducte ziehen von dem Feuerungsraume  $A$  aus nach derjenigen Stelle, welche als das hinterste Ende der Heizkammer  $B$  bezeichnet werden soll, und gelangen von hier aus durch den senkrechten Zug  $C$  in das vordere Ende der mittleren Heizkammer  $D$ , um aus dieser durch den Zug  $E$  hindurch in das hintere Ende der oberen Heizkammer  $F$  und von dieser aus durch den am vorderen Ende angeordneten Zug  $G$  nach dem Schornsteine zu strömen. Das zu behandelnde Material wird von dem Füllrumpfe  $a_1$  aus in der Nähe des vorderen Endes der obersten Retorte  $a$  in diese eingeführt und durch die in Umbrehung versezte Förderschnecke  $a_2$  nach hinten bewegt, um dort durch das senkrechte Rohr  $a_2$  in das hintere Ende der mittleren Retorte  $b$  zu gelangen. Die Förderschnecke  $b_1$  bewegt sodann das Material nach dem vorderen Ende der Retorte  $b$ , wo es durch das senkrechte Rohr  $b_2$  in die unterste Retorte  $c$  abgeführt wird. Förderschnecke  $c_1$  schafft dasselbe hier nach hinten in den Kühler  $d$ , aus welchem es nach Oeffnen des Schenkels  $d_1$  in einen unteren, gekrümmten Raum abgeführt werden kann, um schließlich durch Oeffnen der Thür  $d_2$  ins Freie gelassen zu werden.

Der untere Theil des Kühlers  $d$  ist so eingerichtet, daß er mit dem Rohre  $e$  verbunden werden kann, welches an eine Gaspumpe angeschlossen ist. Diese dient dazu, die gasförmigen Producte abzuführen und zugleich durch die gesammte Retortenanlage hindurch einen Luftstrom zu führen, der durch den Füllrumpf  $a_1$  eintritt und seiner Menge nach durch entsprechende Regelung der Gaspumpe

beherrscht werden kann. Das Ammoniak, welches in den entwickelten Gasen enthalten ist, wird nach einer der später zu beschreibenden Methoden fixirt.

Nach dem D. R.-P. Nr. 86 400 von H. und W. Pataky<sup>1)</sup> werden die braunen Entzuckerungslaugen auf etwa 70° Briz eingedampft und mit dem halben bis gleichen Gewichte geglähter Thonerde innig vermischt. Die Melasse gelangt in eisernen Retorten zur Destillation, ohne sich dabei stark aufzublähen oder gar überzuschäumen. Die aus denselben Retorten entweichenden Gase streichen über grob zerkleinerten, zur schwachen Rothgluth erhitzten Kalk, welcher sich in einer mit der Retorte combinirten Vorlage befindet. Nachdem sie dann in einer Vorlage mit Wasser etwa  $\frac{7}{8}$  ihres Ammoniakgehaltes in Form von Carbonat abgegeben haben, passiren sie noch einen Absorptionsapparat mit concentrirter Schwefelsäure, welche den Rest des Ammoniak's entfernt, und dienen dann zur Heizung der Apparate. Theerproducte treten bei diesem Verfahren fast gar nicht oder doch nur in sehr untergeordneter Menge auf.

Der in der Retorte verbleibende Rückstand wird mit Wasser erschöpft, wobei Alkalinum in Lösung geht und ein kohliges Rückstand hinterbleibt, welcher von Neuem zur Behandlung der Laugen dient, bis sein Thonerdegehalt annähernd verbraucht ist. Durch Abkühlen scheidet sich aus der Lösung der größte Theil des Kaliumaluminates in fester Form aus, während die Lösung beim Carbonisiren colloidale Thonerde neben Alkalicarbonaten liefert. Aus der Lösung der letzteren kann man das Natriumcarbonat in Form des schwerlöslichen doppeltkohlen-sauren Salzes abscheiden.

F. D. Mathiessen<sup>2)</sup> leitet die Gase flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen, welche beim Vergasen von Melasse-entzuckerungslaugen entstehen, über glühende Contactkörper, welche im Wesentlichen aus Alkali- oder Erdalkalinum bestehen. Diese Contactkörper, die durch Erhitzen von Bauxit mit Schlempekohle, roher Potasche, Soda und dergl. gewonnen werden, sollen in ihrer Wirkungskraft von praktisch unbegrenzter Dauer sein, weil sie die bei der Zersetzung der organischen Substanzen entstehende oder von außen zugeführte Kohlensäure nicht binden, ihre Basicität sich also constant erhält, während die anderen bisher verwendeten Contactmassen, wie Kalk, Natronkalk etc., durch Aufnahme von Kohlensäure sehr bald unbrauchbar werden und häufig erneuert werden müssen.

Nach einem weiteren Patente desselben Erfinders<sup>3)</sup> wird die Melasseschlempe, ähnlich wie bei dem Patente von Pataky, nach der Concentration mit Alkali- oder Erdalkalinum, event. noch unter Zusatz von Bauxit, als Verdichtungsmittel, bezw. Contactmasse vermischt und zu Ziegeln gepreßt, welche nach dem Trocknen (nach D. R.-P. Nr. 78 442) bei 100 bis 110° in Oefen oder Retorten gegläht werden. Das dabei entweichende Ammoniak wird in bekannter Weise fixirt, während der Retortenrückstand, ähnlich wie bei Pataky, weiter verarbeitet wird.

Bei der Behandlung der Melasse mit Kalk und Weingeist zur Gewinnung

<sup>1)</sup> Wagner-Fischer's Jahresber. 1896, S. 371. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 89 147; Chem. Znd. 1897, S. 73. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 93 397; Chem. Znd. 1897, S. 556; Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 572.



von Zucker enthält der von dem Calciumsaccharat abdestillirte Alkohol Ammoniak. S. Steffens (D. R.-P. Nr. 23 594 und 24 549) behandelt ihn mit Schwefel-, Kohlen-, schwefliger oder Phosphorsäure oder mit sauren Salzen, um das Ammoniak zu gewinnen. Das Verfahren dürfte wohl kaum rentabel sein.

Neuere Patente sind: Peceler Zuckerraffinerie, Ung. Priv. v. 24. Juli 1899, Belg. Pat. Nr. 144 254, v. 5. Aug. 1899; Fischer, E. P. Nr. 15 815, 1899; letzteres will sogar Ammoniak aus „leichten Weinen“ gewinnen!

Aus allen in Deutschland verarbeiteten Rüben könnten nach einer ungefähren Schätzung gegen 15 000 Tonnen schwefelsaures Ammoniak im Jahre gewonnen werden<sup>1)</sup>, wovon aber weitaus der größte Theil verloren geht. Die neuesten Bestrebungen in der Verarbeitung der Melassefchlempe laufen übrigens darauf hinaus, den darin enthaltenen Stickstoff in Form von Cyan zu gewinnen, welchem Verfahren bei der steigenden Production an Ammoniak aus Kokerien und Hochöfen, sowie der zunehmenden Bedeutung des Cyanaliums in der Goldgewinnung wohl die Zukunft gehört<sup>2)</sup>.]

## H. Ammoniak aus Torf.

Der Torf enthält eine sehr bedeutende Menge Stickstoffverbindungen, meistens vermuthlich schon in Form von Ammoniaksalzen, die zum Theil durch die Zersetzung organischer Materie gebildet und zum Theil aus der Luft absorbiert sind. Der Gehalt an Stickstoff steigt zuweilen auf 4 Proc., und durch trockene Destillation geben die besten Torfsorten bis zu 8 Proc. ihres Gewichtes an schwefelsaurem Ammoniak; selbst geringe Sorten liefern 4 Proc.

Nach neueren Untersuchungen von Chuard<sup>3)</sup> findet in der im oberen Theile der Torflager vorhandenen Torferde bei deutlich saurer Reaction eine lebhaftere Nitrification statt, wenn man Luft auf dieselbe einwirken läßt. Erde, welche frisch völlig frei von Salpetersäure war, enthielt nach drei Monaten 0,020 Proc., nach sechs Monaten 0,062 Proc. und nach einem Jahre 0,298 Proc. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ein Zusatz von kohlen-saurem Kalk scheint der Nitrification nur hinderlich zu sein, und es ist unentschieden, ob hier der Nitrificationsvorgang von dem in der Ackererde verlaufenden Prozesse verschieden ist, oder ob andere Mikroorganismen die Salpetersäurebildung veranlassen.

Die trockene Destillation des Torfes ergiebt ferner einen an Phenolen, Essigsäure und Paraffin reichen Theer und ist zur Gewinnung dieser Producte an einigen Orten in Deutschland und Frankreich ausgeübt worden; aber dies ist vermuthlich jetzt wegen der Concurrenz reicherer Materialien, wie Braunkohle und bituminöser Schiefer, aufgegeben worden. Das Aufhören dieser Industrie mußte auch die Gewinnung von Ammoniak durch dieses Verfahren wieder aufheben.

Zuweilen ist Torf in besonders construirten Gasgeneratoren behandelt worden, wo das Ammoniak aus dem Gase ausgewaschen wurde, ehe dieses für Heizzwecke

<sup>1)</sup> Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl, 4. Aufl., 1, S. 880.

— <sup>2)</sup> Vergl. Reichardt u. Bueb, D. R.-P. Nr. 87 725. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 1892, 114, 181; Chem.-Ztg. 1892, Repert. S. 53.

verwendet wurde. Ein solcher „gazogène distillateur“, construirt von Lencauhez, ist in E. Vincent's Industrie des produits ammoniacaux, S. 82, abgebildet und beschrieben, aber die Gewinnung von Ammoniak in diesem Falle muß ebenso, wie die später zu beschreibende Gewinnung von Ammoniak aus Gasgeneratoren, im Allgemeinen als meistens unprofitabel bezeichnet werden.

H. Grouven hat ein besonderes Studium der Gewinnung von Ammoniak aus Torf gewidmet, besonders aus dem von „Bruchmooren“ und „Grünlandsmooren“ gewonnenen, welcher zuweilen bis 3,8 Proc. Stickstoff enthält. Das Princip von Grouven's Verfahren (D. R.-P. Nr. 2709, 13 718, 18 051) ist folgendes. Man mischt den feuchten Torf mit Kreide, um den Schwefel zu binden, erhitzt die Mischung in stehenden Cylindern mittelst der von den späteren Stadien des Processes übrig bleibenden Gase und läßt die gasigen Producte dieser trockenen Destillation durch eine aus Torf, Kreide und Thon in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte „Contactsubstanz“ streichen, welche in Form von Drainröhren gebracht ist und in stehenden Cylindern auf passende Temperatur erhitzt wird. Hier wird der Stickstoff unter dem Einflusse des in den ersten Cylindern abgegebenen glühenden Wasserdampfes, sowie der Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs größtentheils in Ammoniumcarbonat verwandelt, welches durch Gyps fixirt und in Ammoniumsulfat umgewandelt wird (S. 29); oder auch durch Strontiumsulfat (D. R.-P. Nr. 34 086).

Grouven's Verfahren wurde von einer Gesellschaft erworben, und ausgedehnte Versuche wurden damit in großem Maßstabe angestellt, aber ohne pecuniären Erfolg, trotz des damaligen hohen Ammoniakpreises. Mithin ist damit die Frage der Verwerthung der großen im Torfe enthaltenen Stickstoffmengen noch nicht als gelöst zu betrachten, da eine Concurrenz mit den Verfahren, bei denen das Ammoniak nur Nebenproduct ist, bisher unmöglich ist.

Ein Patent von Klüberer, Loé und Gumbart<sup>1)</sup> vereinigt die Gewinnung von Ammoniak und Essigsäure aus Torf mit derjenigen von Preßkohle, bietet aber für die Darstellung des Ammoniak selbst nichts Bemerkenswerthes.

Nach Untersuchungen von P. Kunze<sup>2)</sup> entweicht beim Schweelen von Moorsubstanz ein Theil des in derselben enthaltenen Stickstoffs in Form von Nitriden, von organischen Basen der Pyrrol- und Pyridingruppe, von Aminen etc. Mit steigender Temperatur treten Cyanammonium und geringe Mengen von Ammoniak neben Theerdämpfen auf. Die Umwandlung des Stickstoffs der flüchtigen, stickstoffhaltigen Verbindungen in Ammoniak gelingt jedoch nur beim Ueberhitzen derselben mit Wasserdampf auf große Oberfläche bietendem, glühendem, stark kalthaltigem, porösem und feuerfestem Materiale. Der größere Theil des Torfstickstoffs bleibt auch hier in dem Koks zurück, und zwar in um so größerer Menge, je niedriger die Temperatur beim Schweelproceß gehalten wird, und je sorgsamer die Einwirkung des beim Schweelen gebildeten Wasserdampfes auf die heiße Kohle vermieden wird. Seine Ueberführung in Ammoniak geschieht durch Vergasen des glühenden Koks mittelst überhitzter, mit Wasser-

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 53 844; Wagn.-Fischer's Jahresber. 1891, S. 2. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 62 589; Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 461; Chem. Znd. 1892, S. 378; ibid. 1893, S. 340.

dampf geschwängelter Luft bei möglichst niedriger Schweltemperatur. Der Wassergehalt der Verbrennungsluft richtet sich nach dem Aschengehalte der Kohle und kann die ein- bis zweifache Gewichtsmenge des Roßs betragen.

Die Apparatur, in der sich der Proceß vollzieht, ist in den Abbildungen, Fig. 5 und 6, dargestellt. Der als Schwelraum dienende Theil A des in Fig. 5 dargestellten Ofens ist ähnlich den Braunkohlenschwelapparaten derart ein-

Fig. 5.

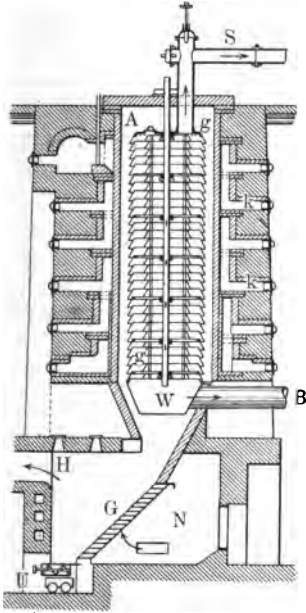
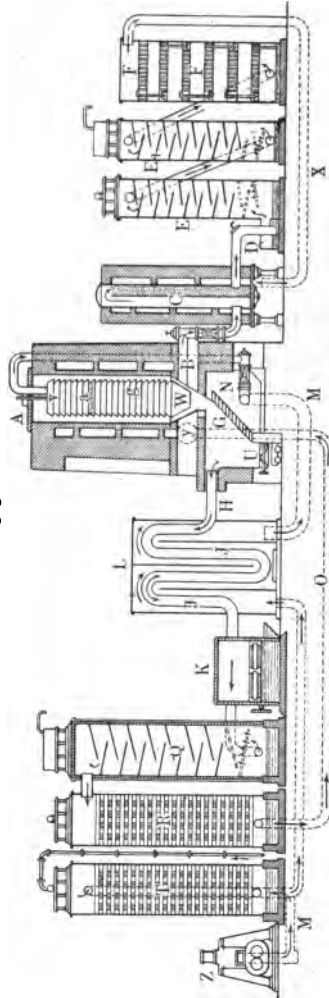


Fig. 6.



gerichtet, daß die Ummantelung des Schwelraumes die Canäle *k* für die Zuführung der Heizgase enthält, während im Inneren desselben eine aus glockenartigen, über einander gestülpten Körpern *g* gebildete Einlage den entstehenden Dämpfen, nicht aber dem zu verarbeitenden Materiale einen Abzug nach dem Inneren der Einlage gestattet. Im oberen Theile des Schwelraumes *A*, innerhalb der von den gußeisernen Glockenringen *g* gebildeten Einlage, ist eine wagerechte Scheidewand *a* (s. Fig. 6) angebracht, welche die Darrzone von der darunter befindlichen Schwelzone trennt. Die in der Darrzone gebildeten Wasserdämpfe treten durch die Oeffnungen der oberhalb der Scheidewand *a* liegenden Glockenringe *g* und entweichen durch das Rohr *S*, während die in der

Schweelzone sich bildenden Dämpfe durch das Rohr *B* (vergl. Fig. 6) abgesaugt werden.

Der vorgetrocknete Torf gelangt abwärts in die Schweelzone und aus dieser im entgasten, auf die Entzündungstemperatur erhitzten Zustande durch den Hals *W* in einen Generator *G*, in welchem der Koks unter Zuführung überhitzter feuchter Luft vergast. Die in der Schweelzone erzeugten Theerdämpfe und stickstoffhaltigen, flüchtigen Stoffe werden durch Rohr *B* abgesaugt und gelangen in eine mit kalkhaltigem, porösem Theerkoks gefüllte Retorte *C*, welche durch Heizgase in hellroth glühendem Zustande erhalten wird. Die entstandenen Verzeugsproducte, welche hauptsächlich aus Theer, Ammoniak und brennbaren Gasen bestehen, durchziehen die Hydraulik *D*, wo sich der schwer flüchtige Theer abscheidet, alsdann einen Wasserscrubber *E* zur Abscheidung der mitgerissenen Theerbestandtheile und festen Ammoniakverbindungen, dann einen Säurescrubber *E*<sub>1</sub> zur Absorption des flüchtigen Ammoniak und endlich noch einen mit Kammern versehenen Oelscrubber *F* zur Aufnahme der flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Die gewaschenen, von Theer und Ammoniak befreiten Schweelgase werden durch das Rohr *X* in die Feuerung der Retorte geblasen. Der aus der Schweelzone in den Generator *G* gelangende Koks giebt bei der Vergasung mit überhitzter feuchter Luft an Ammoniak reiche Gase, welche durch das Rohr *H* aus dem Generator abgeführt werden.

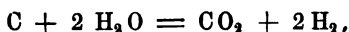
Diese Gase treten, nachdem sie zur Vorwärmung der Luft in der durch den Apparat *L* veranschaulichten Weise gebiet haben, in eine theilweise mit Wasser gefüllte Kammer *K*, in welcher eine Anzahl Schaufeln Wasser umherspritzen. Dabei kühlen sich die Gase auf 100° ab, während Flugstaub, sowie das in Form von Salzen vorhandene Ammoniak, welches im Verhältniß zum flüchtigen Ammoniak einen procentual nur geringen Theil ausmacht, zurückgehalten werden. Aus dem erhaltenen, von Zeit zu Zeit abgelassenen Waschwasser gewinnt man das Ammoniak durch Destillation auf bekannte Weise. Die auf 100° abgekühlten Gase passiren nun den Säurescrubber *Q*, in welchem ihnen das Ammoniak durch Schwefelsäure entzogen wird.

Den entweichenden Gasen, welche in Folge der hohen Temperatur im Säurescrubber *Q* mit Feuchtigkeit gesättigt und in Folge dessen nicht heizkräftig sind, entzieht man das Wasser durch Abkühlen mit feinvertheiltem, kaltem Wasser in einem zweiten Scrubber *R*, in welchem die Temperatur der Gase auf + 30° sinkt, so daß sie hinreichend getrocknet durch Rohr *O* in die Feuerung vermittelt des Gebläses *Y* geblasen werden können. Das aus dem zweiten Scrubber *R* mit einer Temperatur von ungefähr 80° abgelassene Wasser wird auf einen dritten Scrubber *T* gepumpt, in welchem es einen durch Gebläse *Z* eingetriebenen Luftstrom auf 70 bis 80° anwärmt und mit Feuchtigkeit sättigt. Das abgekühlte Wasser kehrt in den Scrubber *R* zurück, während der angewärmte feuchte Luftstrom, nachdem er auf 200 bis 300° überhitzt worden ist, unter den Treppenvrost *N* durch Rohr *M* geblasen wird, wo er sich mit den überhitzten Wasserdämpfen der Darrzone, welche durch Rohr *S* angesaugt werden, unter Verwendung geeigneter Mischdüsen ganz oder theilweise vereinigt.

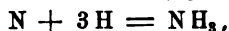
Durch eine auf der Sohle des Generators angebrachte Schnecke *U* wird

die Asche continuirlich aus diesem entfernt in dem Maße, wie die Verbrennung des Koks erfolgt. Der Neigungswinkel des Treppenrostes *N* wird so gewählt, daß derselbe den natürlichen Böschungswinkel des zu vergasenden Torfstoßes übersteigt, so daß ein gleichmäßiges Nachsinken von Koks aus dem Schweißcylinder, sowie der Moorsubstanz in dem zwischen dem Glockensysteme und der Cylinderwand befindlichen Raume stattfindet, wobei der Glockenhut des Schweißcylinders stets mit frischem Torfgrus bedeckt gehalten wird.

(E. Pieper<sup>1)</sup>) erhitzt den Torf in einer drehbaren Retorte zunächst schwach, um ihn zu entwässern und zu schweelen. Nachdem dies geschehen, wird die Retorte stärker, jedoch vortheilhaft nur bis zu kaum beginnender, sehr schwacher Rothgluth erhitzt, wobei gleichzeitig Wasserdampf eingeleitet wird. Dabei vollziehen sich die Reactionen



welcher die erforderliche Wärme von außen zugeführt werden muß, und



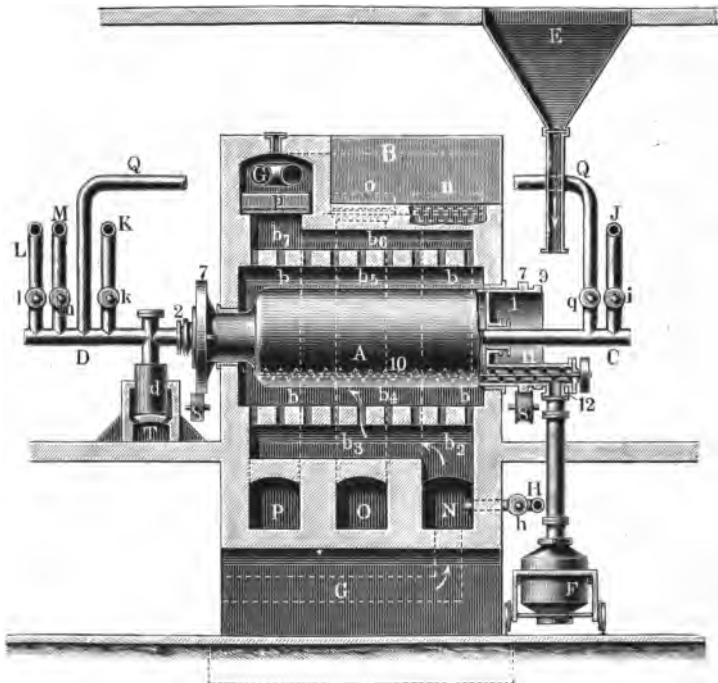
welche etwas Wärme entwickelt. Die Menge des während des „Dämpfprocesses“ in die Retorte einzuführenden Wasserdampfes richtet sich nach der Zusammensetzung der Rohmasse. Dem entweichenden Gemisch von Ammoniak, Wasserstoff und Kohlensäure wird ersteres durch Schwefelsäure entzogen, während das restirende Wassergas zum Heizen Verwendung findet. Nach dem Austreiben des Stickstoffs aus dem Koks, welches gleichzeitig mit dem Auftreten brennbarer Gase beendet ist, wird die Trommel unter Luftabschluß von dem stickstofffreien Koks entleert.

Später hat Pieper im Verein mit Fellner und Ziegler<sup>2)</sup> dieses Verfahren dahin abgeändert, daß die aus dem „Schweißproceß“ und dem „Dämpfproceß“ sich ergebenden Gase auf zwei Wegen abgeleitet und behandelt werden. Die Trennung wird dadurch erreicht, daß nach völliger Beendigung des Schweißprocesses der Weg, den die Schweißgase genommen haben, durch ein Ventil abgesperrt wird, während durch ein bis dahin geschlossen gehaltenes Ventil ein zweiter Weg für die Dämpfgase frei gemacht wird. Diese letzteren sind frei von Theer und nur noch durch etwas Flugstaub verunreinigt, der durch eine Waschvorrichtung entfernt wird. Die den Wäscher verlassenden Gase bestehen lebiglich aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ammoniak und sind direct zur Darstellung reiner Ammoniakpräparate geeignet. Das Gasgemenge aus dem Schweißproceß dagegen enthält nur etwa ein Drittel des im Rohmaterial vorhanden gewesenen Stickstoffs in Form von Ammoniak und muß im Interesse der Reinheit der daraus zu gewinnenden Ammoniaksalze und nicht minder auch des Theers in einem trockenen Staubsammler von Flugstaub befreit werden, worauf der Theer mechanisch aus den Condensationsproducten abgeschieden und diese im Uebrigen durch abermalige Destillation mit Kalk in bekannter Weise gereinigt werden.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 87061 u. Nr. 93746; Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 330; 1897, S. 702; Wagn.-Fischer's. Jahresber. 1896, S. 371. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 93706/6; Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 640 u. 703.

Fig. 7 zeigt den Ofen, wie ihn die Erfinder neuerdings zur Ausführung bringen. Die cylindrische Retorte *A* ist innerhalb des Ofens *B* um ihre Achse drehbar. Das Dampfeintrittsrohr *C* und das Ableitungsrohr *D* für die gasförmigen Producte treten je von einem Ende her in der Achsrichtung durch Stopfbüchse 1 bezw. 2 in die Retorte ein. Letztere ruht vermittelst der Laufkränze 7, 7 an jedem Ende auf Walzen 8, 8 und wird durch den Zahnkranz 9 an einem Ende in Drehung versetzt. Die Füllung und Entleerung der Retorte erfolgt durch die Transportschnecke 10, die in dem Gehäuse 11 entlang der Innenwand von *A* geleitet ist. Wird die Trommel aus der in der Figur dargestellten Lage um  $180^\circ$  gedreht gedacht, so schließt der Stutzen 12 (jenes

Fig. 7.



Gehäuses 11) an den Kumpf *E* an, durch welchen die Retorte gefüllt wird. In der in der Zeichnung dargestellten Lage erfolgt die Entleerung der Retorte in ein Transportgefäß *F*, indem die Schnecke durch Kreuzen des Antriebes den umgekehrten Weg gedreht wird.

Die Heizung der Retorte geschieht durch den Ofen *B* mit Gas, welches durch das Rohr *H* mit Absperrventil *h* in die Misch- und Entzündungskammer *N* bezw.  $b_2$  eintritt, in welche durch Rohr *G* gleichzeitig vorgewärmte Luft eingeführt wird. Das Gemisch aus  $b_2$  gelangt durch die Canäle  $b_4$  in die Heizkammer *b* des Ofens. Die Verbrennungsproducte durchziehen die Canäle  $b_3$  und  $b_6$ , bevor sie in den Fuchs  $b_7$  entweichen. In diesem erfolgt die Anwär-

mung der Verbrennungsluft, und es ist zu diesem Zwecke der Anfang des Rohres *G* hier eingebaut.

Durch Absperrorgan *i* ist das Dampfrohr *C* mit dem Rohre *J* (für überhitzten Dampf) verbunden; die Abflußleitung *D* kann mittelst der Absperrorgane *k l m* der Reihe nach an die Abflußrohre *K* für Wasserdampf (während der Trocknung), *L* für die Producte der trockenen Destillation (während des Schwelprocesses) und *M* für das Gemisch von Wassergas und Ammoniak (während des Dämpfprocesses) angeschlossen werden.

Zur Durchführung des Gegenstromprincipes werden zweckmäßig eine Anzahl dieser Apparate in entsprechender Weise verbunden.

Neuerdings erhielt W. Ziegler ein D. R. - P. Nr. 145 374 zur Verkokung von Torf unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenproducte.

Ueber die Verwerthung des Torfs auf Ammoniak etc. spricht sich übrigens A. Frank<sup>1)</sup> recht skeptisch aus: „Daß der seiner chemischen Natur nach zwischen Holz und Steinkohle stehende Torf bei der trockenen Destillation auch ähnliche Producte an Theer, Ammoniakwasser und Essigsäure liefert wie die vorgenannten Rohstoffe, ist ja unbestreitbar, und ebenso sicher ist, daß man diese Producte zu Leuchtöl, Ammoniaksalzen u. dergl. concentriren und veredeln kann. Auf diese Laboratoriumsergebnisse hin sind nun, namentlich in Irland, aber auch in Deutschland, große Capitalien in Fabrikanlagen gesteckt, von denen man sich enorme Gewinne versprach, und selbst nachdem durch Erschließung der amerikanischen Petroleumlagerstätten und das rasche Sinken der Preise des Ammoniaks und anderer Stickstoffverbindungen die Unmöglichkeit der Concurrenz besonderer Anlagen zur Torfdestillation für jeden Sachkundigen offen lag, hörten damit die Projecte und Versuche noch nicht auf, obgleich das Ende stets der Verlust des Capitals war.“

## I. Ammoniak aus bituminösen Schiefen.

Die Destillation von bituminösen Schiefen zum Zwecke der Darstellung von Delen und Paraffin ist eine sehr wichtige Industrie, welche namentlich in Schottland, wo ein passendes Rohmaterial massenhaft vorkommt, große Dimensionen angenommen hat. Bei der Condensation der Dele wird auch Ammoniakwasser erhalten und daraus in Schottland eine sehr bedeutende Menge von Ammoniumsulfat gewonnen. Viele von den unter K. beschriebenen neuen Processen zur Gewinnung von Ammoniak aus Kohle beziehen sich auf bituminöse Schiefer und brauchen hier nicht besonders beschrieben zu werden. Wir erwähnen hier nur das Patent von Playfair (E. Pat. Nr. 3977, 1882), welcher mit dem Schiefer vor der Einführung in die Retorten Alkali oder alkalische Erde (Kalk) mischt, um die Menge des in  $\text{NH}_3$  verwandelten Stickstoffs zu vermehren, und das von A. Neilson und J. Snodgrass (E. Pat. Nr. 4902, 1885), welche, nachdem das Del fast oder ganz in gewöhnlicher Weise aus horizontalen, verticalen und geneigten Retorten abgetrieben ist, die äußere

<sup>1)</sup> Verh. d. Ber. z. Ber. d. Gewerbf. in Preußen, 1897; Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 17.

Heizung einstellen und ein Gemenge von Luft und Wasserdampf einführen. Die Luft verbrennt den in der Retorte zurückgebliebenen kohligen Rückstand, und die vermehrte Hitze verursacht die Entwicklung einer großen Menge Ammoniak außer dem schon bei der ersten Destillation erhaltenen. Derartige Verfahren haben wir im Vorhergehenden schon mehrere kennen gelernt; sie sind natürlich unter entsprechender Anpassung an die Natur des Materiales ebensowohl für Torf und Steinkohle wie für jedes andere, stickstoffhaltige Naturproduct anwendbar.

Nach Young und Beilby<sup>1)</sup> liefern schottische Schiefer bei der trockenen Destillation auf 100 Thle. Stickstoff umgerechnet:

17 Proc. als Ammoniak im Destillat,
20,4 „ im Theer,
62,6 „ im rückständigen Koks.

Wird jedoch in die in heller Rothgluth stehenden Retorten Wasserdampf einblasen, so ändert sich dies Verhältniß wie folgt:

74,3 Proc. als Ammoniak im Destillat,
20,4 „ im Theer,
4,9 „ im Koks.

Bei Verausgabung von nur 1,25 Thln. Dampf auf 1 Thl. Schiefer sind also etwa 70 Proc. alles vorhandenen Stickstoffs in Form von Ammoniak zu gewinnen, während das gleichzeitig auftretende Gas folgende Zusammensetzung hat:

Kohlensäure . . . . .	16,60 Proc.
Kohlenoxyd . . . . .	8,10 „
Methan . . . . .	2,30 „
Wasserstoff . . . . .	28,60 „
Stickstoff . . . . .	44,40 „

Bezüglich der Literatur über diesen Gegenstand verweisen wir auf die Arbeiten von Redwood<sup>2)</sup>, Fr. Heusler<sup>3)</sup>, Henriques<sup>4)</sup>, Beilby<sup>5)</sup>, Henderson<sup>6)</sup>, ganz besonders aber auf das ausgezeichnete Werk von Redwood: A practical Treatise on Mineral Oils and their By-Products, London 1897.

Im Uebrigen ist die Gewinnung des Ammoniaks aus bituminösen Schiefen, welche ja einen Uebergang zu den Steinkohlen bilden, so vollständig analog derjenigen aus den letzteren selbst, daß auf den nächsten Abschnitt verwiesen werden kann.

Wie groß die Production an Ammoniak aus bituminösen Schiefen in Schottland ist, und welchen enormen Aufschwung diese Industrie in den letzten

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 264. — <sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 108. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897, S. 2743; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 65. — <sup>4)</sup> Chem. Revue 1898, p. 61. — <sup>5)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, p. 876; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 87. — <sup>6)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 16, 984; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 299.



20 Jahren genommen hat, geht aus einer Zusammenstellung von G. Veilby (loc. cit.; Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 87) hervor. Danach betrug die Production an:

Jahr	Bituminösen Schiefern Tonnen	Schwefel- Ammoniak daraus Tonnen	Jahr	Bituminösen Schiefern Tonnen	Schwefel- Ammoniak daraus Tonnen
1882	1 080 900	5 900	1889	2 014 000	24 900
1883	1 167 900	6 400	1890	2 212 200	24 700
1884	1 518 800	9 500	1891	2 361 100	26 600
1885	1 770 400	16 200	1892	2 089 900	23 100
1886	1 728 500	18 000	1893	1 956 500	28 500
1887	1 411 000	21 100	1894	1 986 300	33 000
1888	2 076 400	22 100	1895	2 212 000	38 300

### K. Ammoniak aus Kohlen.

Ganz abgesehen von dem vier Fünftel unserer Atmosphäre bildenden elementaren Stickstoff ist eine ungeheure Menge davon in Form von organischen Substanzen oder von Zersetzungsproducten derselben vorhanden. Aber für alle praktischen Zwecke ist alles dies nur von geringer Bedeutung als Quelle von Ammoniak im Vergleiche zur Steinkohle. Obwohl nur ein geringer Antheil des in den Kohlen enthaltenen Stickstoffs in Form von Ammoniak nutzbar gemacht wird, so werden doch in der jetzigen Praxis fast alle unsere Erfordernisse aus dieser Quelle gedeckt, neben welcher nur noch die bituminösen Schiefer Schottlands (s. o.) in Betracht kommen.

Der Gehalt der Kohlen an Stickstoff übertrifft bei weitem das, was sich von dem Stickstoff der frischen Pflanzensubstanz, welche die Kohle bildete, abheben läßt. Solche Pflanzensubstanz enthält selten über 0,1 Proc. N, während wir in der Kohle 10- bis 20 mal so viel finden. Dieser Ueberschuß von Stickstoff mag zum Theil in Form von Ammoniak aus der Atmosphäre absorbiert worden sein (S. 3); aber aller Wahrscheinlichkeit nach stammt er größtentheils von den Ueberresten der Thiere, welche zur Steinkohlenperiode lebten, wie man auch denselben Ursprung den stickstoffhaltigen Substanzen der bituminösen Schiefer zuschreibt.

Der Gehalt der Kohle an Stickstoff schwankt von etwa 1 bis 2 Proc. Nach C. Meymott Tidy (Priv.-Mitth.) enthält Kohle aus:

Wales . . . . .	0,91 Proc. N
Lancashire . . . . .	1,25 " "
Newcastle . . . . .	1,32 " "
Schottland . . . . .	1,44 " "

W. Forster<sup>1)</sup> fand:

in Anthracit aus Wales . . . . .	0,91 Proc. N
„ englischer Kohle . . . . .	1,66—1,75 „ „
„ schottischer Cannelkohle . . . . .	1,28 „ „

Rublauch<sup>2)</sup> fand in fünf westphälischen Kohlen 1,215 bis 1,612 Proc., in zwei englischen 1,102 und 1,443 Proc. Stickstoff.

E. Schilling<sup>3)</sup> zeigte, daß die früheren Stickstoffbestimmungen in Kohlen (und Koks) mittelst des Dumas'schen Verfahrens oder mit Natronkalk nicht genau sind, wie auch schon Forster gefunden hatte. Schilling wendete die auch für diesen Zweck weit besser geeignete Stickstoffbestimmungsmethode von Kjeldahl an<sup>4)</sup> und erhielt damit folgende Resultate:

	Einzelversuche	Mittel
Westphälische Kohle („Consolidation“) . .	1,50—1,49	1,50 Proc. N
Saarkohle („Heinrich I.“) . . . . .	1,09—1,02	1,06 „ „
Schlesische Kohle („Königin Luise“) . . .	1,38—1,35	1,37 „ „
Böhmische Kohle („Littig“) . . . . .	1,38—1,34	1,36 „ „
Sächsische Kohle („Bürgergewerkschaft“) .	1,25—1,15	1,20 „ „
Englische Kohle („Baldon gas-coal“) . .	1,49—1,40	1,45 „ „
Pilsener Cannelkohle (Plattenkohle) . . .	1,51—1,46	1,49 „ „
Böhmische Braunkohle (Falkenau) . . .	0,56—0,48	0,52 „ „

Im Allgemeinen zeigte sich, daß der Stickstoffgehalt einer Kohle mit steigendem Sauerstoffgehalte der Kohlensubstanz abnimmt.

Nur ein kleiner Theil des Stickstoffs der Kohlen wird in Form von Ammoniak verwerthet. Mehr als 90 Proc. der in allen Ländern verbrauchten Kohle wird in solcher Weise verbrannt, daß die Gewinnung des Ammoniaks aus den Verbrennungsproducten fast oder ganz unmöglich ist, und von den übrig bleibenden 10 Proc. wird nur jener Theil vollständig zur Gewinnung von Ammoniak verwerthet, aus dem Leuchtgas fabricirt wird, während die Gewinnung von Ammoniak aus Koksöfen u. s. w., von der wir nachher handeln werden, in Deutschland zwar bereits hoch entwickelt, aber in den übrigen Ländern noch in der Entwicklung begriffen ist. Dies zeigt sich am deutlichsten aus der nachfolgenden Tabelle der Production Englands an Sulfat in den letzten Jahren:

<sup>1)</sup> Proc. Inst. Civ. Eng. (Bd. 77, Thl. 3, S. 23). — <sup>2)</sup> Journ. f. Gasbel. 1883, S. 440. — <sup>3)</sup> Inaug.-Diss., München 1887 (durch Güte des Verf. uns zugänglich). — <sup>4)</sup> Wie dies S. Schmitz (Stahl u. Eisen 1886, S. 47) schon etwas früher gethan hatte.

Engl. tons (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	1889	1894	1895	1896	1897
Aus Gasanstalten . . . . .	87 000	113 654	119 645	127 498	132 724
„ Hähnen . . . . .	5 500	10 075	14 588	16 511	17 772
„ Schieferölvwerken . . . .	22 000	32 298	38 325	37 822	37 153
„ Gasgeneratoren, Koke- reien zc. . . . .	3 000	3 448	7 088	9 078	10 624
	117 500	159 455	178 641	190 909	198 273

Somit ist in England bislang der größte Theil des im Handel vorkommenden Ammoniaks ein Nebenproduct der Gasfabrikation. Seit ungefähr 20 Jahren wird aber jene weitere ungeheure Quelle von Ammoniak in jener anderen Art, Steinkohle zu destilliren, ausgenutzt, welche zur Gewinnung von Koks für Hüttenmännische Zwecke ausgeübt wird. Der Fortschritt in dieser Richtung ist anfänglich nicht sehr schnell gewesen, weil der Preis des Ammoniaks rapid nieberging, was an sich beweist, daß bisher im großen Ganzen die Nachfrage das Angebot nicht übersteigt. Sobald dies der Fall sein wird, werden zweifelsohne die Koksöfen allgemein für die Gewinnung von Ammoniak und die damit verbundene von Theer, welche wir im zweiten Capitel des ersten Bandes ausführlich behandelt haben, eingerichtet werden. Erst wenn diese zweite Ammoniakquelle schon ganz erheblich beansprucht sein wird, wird es wahrscheinlich werden, daß die weiteren in dem vorliegenden Capitel beschriebenen Methoden zur Vermehrung der Ammoniakproduction zu vortheilhafter Ausübung gelangen. Aber die Nutzbarmachung des Stickstoffs auch derjenigen Kohlen, welche für häusliche Zwecke und zur Dampferzeugung verbrannt werden, wovon so oft geträumt und gesprochen worden ist, scheint erst der aller entferntesten Zukunft anzugehören, auf welche wir an diesem Orte nicht Rücksicht zu nehmen brauchen, um so weniger, als noch kein irgendwie brauchbarer Vorschlag zur Ausführung jener Idee aufgetaucht ist. Fast aller Stickstoff der wirklich verbrannten Kohle entweicht in elementarer Form, da die Temperatur viel zu hoch für die Bildung und das Bestehen des Ammoniaks ist. Nur dann können wir hoffen, eine irgend beträchtliche Menge von Ammoniak zu erhalten, wenn die Kohlen nicht im eigentlichen Sinne verbrannt, sondern trocken destillirt werden, wie dies bei der Gas- und Koksfabrikation geschieht, oder durch ganz eigenthümliche Behandlungsarten, die wir weiter unten besprechen werden, die aber bisher nicht mit Vortheil ausgeführt werden konnten.

Scheurer-Kestner zeigt <sup>1)</sup>, daß das beim Verkokern der Kohle gewonnene Ammoniak nur unter den günstigsten Annahmen (bei einem 8 Mk. pro Tonne nicht überschreitenden Kohlenpreise) den Verlust an Wärmewerth beim Verkokungsproceß aufwiegen kann, und daß daher die Vorschläge zur Revolutionirung unseres Feuerungssystems, wonach man Kohle gar nicht mehr direct

<sup>1)</sup> Compt. rend. 97, 179.

zum Feuern benutzen, sondern in Koks, Theer, Ammoniat und Heizgas verwandeln soll, in der Luft schweben.

Allerdings wäre es für die Landwirtschaft hoch ersehnt, wenn Ammoniat für Düngezwecke noch viel billiger als bisher geliefert werden könnte. Gegenwärtig wird der Stickstoff der künstlichen Düngemittel zum größeren Theile in Form von natürlichem Natronsalpeter geliefert, welcher ausschließlich aus Chile zu uns kommt, und dessen jährlich für landwirthschaftliche Zwecke verwendete Menge man auf 300 000 Tonnen berechnet hat. Da Natronsalpeter 16 Proc. N enthält, so ist diese Menge = 48 000 Tonnen Stickstoff. Nehmen wir die jetzige Gesamtproduction an Steinkohlen auf der ganzen Erde = 360 Mill. Tonnen pro Jahr und ihren durchschnittlichen Stickstoffgehalt = 1,33 Proc., so finden wir, daß der Stickstoff der jetzt in einem Jahre verbrauchten Steinkohlen 4 800 000 Tonnen, oder gerade 100 mal so viel als der des zu Düngezwecken dienenden Chilealpeters ist<sup>1)</sup>. Hiernach wäre es genügend, ein Hundertstel des Stickstoffs der Kohlen in Form von Ammoniat zu gewinnen, um allen in der Landwirtschaft verwendeten Salpeter zu ersetzen.

Wenn der Düngeverth des Natronsalpeters und des schwefelsauren Ammoniak genau im Verhältnisse ihres Stickstoffgehaltes stände, so würden 100 Thle. des ersteren gleichwerthig mit 78 Thln. des letzteren sein. Aber die wirklich im Handel erzielten Preise sind hiermit nicht in Uebereinstimmung. Bunte<sup>2)</sup> hat diese Frage ausführlich besprochen. Er betont, daß als Düngemittel Natronsalpeter jedenfalls schneller und thätiger, aber Ammoniumsulfat, obwohl langsamer, auch nachhaltiger wirkt, daß letzteres nicht, wie ersterer, durch das Regenwasser ausgewaschen wird, und daß daher auf die Länge das schwefelsaure Ammoniat vortheilhafter als der Salpeter sein sollte. Dies scheint durch die Thatsache bestätigt zu werden, daß der Preis des Stickstoffs im Ammoniat fast immer höher als der im Natronsalpeter ist, im Verhältniß 17 : 15. Vergl. hierüber Weiß, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 110.

Die jährlichen Einfuhrzahlen für Deutschland waren:

	1893		1894		1895		1896		1897	
	tons	Preis pro 100 kg	tons	Preis pro 100 kg	tons	Preis pro 100 kg	tons	Preis pro 100 kg	tons	Preis pro 100 kg
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42 596	24 Mk.	36 635	26 Mk.	29 200	22 Mk.	32 062	18 Mk.	33 114	16 Mk.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 461	60 „	1 355	65 „	1 617	62 „	1 925	59 „	1 550	57 „
Chilealpeter	384 710	17 „	404 562	17 „	459 515	15,5 „	449 028	15 „	465 493	14,5 „

Die deutsche Production<sup>3)</sup> an schwefelsaurem Ammoniat belief sich, abgesehen von kleineren Lieferungen solcher Gasanstalten, welche der Ammoniat-

<sup>1)</sup> Gl. Winkler, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1884. —

<sup>2)</sup> Schilling's Journ. f. Gasbel. 1885. — <sup>3)</sup> Zeitschr. des oberöschl. Berg- u. Hüttenvereins 1898, durch Chem. Znd. 1898, S. 491.

Verkaufsvereinigung nicht angehören, im Jahre 1896 auf 21 378 tons, 1897 auf 32 418 tons; aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß der Absatz jährlich um rund 100 Proc. sich gesteigert hat.

Für das Jahr 1898 wird die Erzeugung an schwefelsaurem Ammoniak geschätzt:

in England . . . . .	etwa 215 000 tons
„ Deutschland und Oesterreich . . . . .	„ 100 000 „
„ Frankreich . . . . .	„ 30 000 „
„ Belgien und Holland . . . . .	„ 30 000 „
<hr/>	
im Ganzen etwa 375 000 tons	

gegen etwa 330 000 t im Jahre 1896.

Die deutsche Production vertheilt sich mit etwa

46 000 t auf den Bochumer Bezirk, Eschweiler und die Saar,  
40 000 t auf Ober- und Niederschlesien und Oesterreich und  
14 000 t auf die Gasanstalten.

Die statistischen Erhebungen des Deutschen Reiches haben gezeigt, daß der Verbrauch der Landwirthschaft an schwefelsaurem Ammoniak mit der fortwährend steigenden Production gleichen Schritt hält. Es steht daher zu erwarten, daß auch für die Zukunft sich aus einer allmählig steigenden Zunahme der Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak Absatzverlegenheiten von längerer Dauer wohl kaum ergeben, so lange bei der Preisbemessung Mäßigkeit beobachtet wird. Das Bedürfniß der Landwirthschaft im Allgemeinen und der deutschen im Besonderen an stickstoffhaltigen Düngemitteln ist noch so erheblich, daß bei rationeller Bewirthschaftung noch bedeutend größere Mengen derselben erforderlich sind, als sie heute hergestellt, bezw. geliefert werden können. Zur Erreichung einer solchermaßen gesteigerten Verwendung derselben ist es allerdings erforderlich, daß die Kenntniß der Bedingungen einer rationellen Düngung immer mehr Gemeingut der deutschen Landwirthe wird, und daß dieselben auch eine Verbesserung ihrer Lage in dem Bestreben bekunden, die heutigen, durchaus ungenügenden Ernte-Durchschnittserträge auf eine solche Höhe zu bringen, wie sie bei intensiver Bewirthschaftung und rationeller Düngung erwartet werden dürfen.

Nach vergleichenden Düngungsversuchen, welche Wagner<sup>1)</sup> mit Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammoniak angestellt hat, ist unter den günstigsten Boden- und Bitterungsverhältnissen die Wirkung des Ammoniakstickstoffs zu etwa 90 Proc. derjenigen des Salpeterstickstoffs anzuschlagen, dürfte aber im Durchschnitt aller in der Praxis vorkommenden Fälle dieser gleich sein. Daraus ergibt sich, daß auch die Verwendung dieses Düngesalzes für die Folge eine immer allgemeinere werden wird, so daß eine Ueberproduction wohl kaum zu befürchten ist.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1892, S. 601; Chem.-Ztg. 1892, Rep., S. 338; Chem. Ind. 1893, S. 338.

### 1. Erzeugung von Ammoniak bei der Leuchtgasfabrikation.

Bei der trockenen Destillation von Kohle, wie sie in den Gasfabriken für den Hauptzweck der Darstellung von Leuchtgas ausgeführt wird, muß man zu Reinigung des Gases dasselbe kühlen und waschen. Hierbei werden daraus zwei Producte erhalten, ein öliges und ein wässriges, welche sich durch Al setzen in Behältern von einander trennen und Theer und Gaswasser liefern. Von dem ersteren haben wir in dem ersten Bande dieses Werkes gehandelt. Das letztere, welches stets gemeinsam mit dem Theer auftritt, kommt ebenfalls sowohl von der Hydraulik als von den Condensatoren und Waschern, wobei da zuerst condensirt, wegen der höheren Temperatur, ärmer als das spätere ist. Wohl in allen Gaswerken läßt man alle Flüssigkeiten zusammenlaufen und verkauft oder behandelt sie weiter als Ganzes. Etwas Gaswasser bleibt immer dem Theer beigemischt und wird bei seiner weiteren Klärung und Entwässerung erhalten (Bd. I, S. 307 und 340), aber dies ist eine verhältnißmäßig kleine Menge und wird von den kleineren Theerdestillationen, welche nicht zu gleicher Zeit Lieferungen von Gaswasser zur Verarbeitung bekommen, verkauft oder einfach weglaufen gelassen.

Etwas mehr Ammoniak condensirt sich noch in den Eisenoxydreinigern und ist daher in der gebrauchten Gasreinigungsmasse enthalten.

Eine Beschreibung der Condensatoren und Wascher (Scrubber), wie sie in den Gasfabriken benutzt werden, und von denen es schon eine große Anzahl von verschiedenen Constructionen giebt, liegt nicht in dem Rahmen dieses Werkes, da dies zur Gasfabrikation selbst gehört. Wir wollen nur erwähnen, daß man in England als „virgin gas-liquor“ (unverdünntes Gaswasser) dasjenige bezeichnet, welches sich aus dem Gase in der Hydraulik und dem Luftkühler abscheidet, und das zuweilen, jedoch nur ausnahmsweise, für sich aufgesammelt wird, ohne es mit dem anderen Gaswasser zu mischen, das man in den Scrubbern durch Waschen des Gases mit frischem Wasser oder schwachem Gaswasser erhält. Meist läuft alles Gaswasser in denselben Behälter.

Es sei hier ferner auf das neue Verfahren von E. F. Claus<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht, wobei die gesammte Reinigung des Gases nur durch Ammoniak selbst stattfindet, indem dasselbe zuerst durch die gebrauchte Flüssigkeit von einer früheren Operation, dann durch Einführung von frischem Ammoniak gewaschen wird. Dabei wird auch das neue im Gase vorhandene Ammoniak aufgenommen. Die Lösungen werden in einem besonderen Apparate auf circa 93° erhitzt, wobei die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff mit nur wenig Ammoniak fortgehen. Letzteres wird in einem mit gebrauchter Flüssigkeit oder verdünnter Schwefelsäure gespeisten Thurme absorbiert, während die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff in den zur Gewinnung des Schwefels bestimmten Apparat gehen (vergl. Cap. 3). Die vorher auf 93° erwärmte Flüssigkeit wird nun mit directer Dampfströmung destillirt, wobei alles Ammoniak übergeht, das in freiem Zustande oder als kohlen-saures Ammoniak oder als Schwefelammonium vorhanden ist; dieses Ammoniak wird wie gewöhn-

<sup>1)</sup> E. P. Nr. 7580, 7582, 7584, 7585, vom 5. Juni 1886.

lich in einem Scrubber aufgefangen und wie oben zur Reinigung des Gases verwendet. Der noch die „fixen“ Ammoniaksalze enthaltende Rückstand wird theils zur Speisung der Wascher verwendet, theils wie gewöhnlich zur Gewinnung des Ammoniaks behandelt. — Natürlich circulirt immer eine bestimmte Menge von Ammoniak in dem Systeme zum Zwecke der Reinigung des Gases, während ein anderer Theil, nämlich das bei der Destillation der Kohle neu entstehende, immer entfernt und anderweitig verwerthet werden muß. Dies kann in der Art geschehen, daß man eine entsprechende Menge des Ammoniaks aus den Erhitzungsthürmen entweder durch Wasser als fast reines Ammoniumcarbonat, oder durch verdünnte Schwefelsäure als Sulfat verdichtet.

Campbell und Boyd<sup>1)</sup> benutzen ebenfalls Ammoniakflüchtigkeit zur Reinigung des Leuchtgases, wobei sie gleichzeitig die Schwefelverbindungen durch Oxydation mit Manganperoxyd entfernen. Dies geschieht in einem Scrubber mit in Ammoniakflüchtigkeit suspendirtem Manganschlamm. Letzterer fließt dann mit der Ammoniakflüchtigkeit in einen Oxydierer, in welchem er unter Durchblasen von Luft auf 50 bis 60° geheizt wird. Das ausgetriebene Ammoniak und die Kohlen säure passiren einen Scrubber zwecks Gewinnung einer Lösung von Ammoncarbonat, oder sie werden zur Bildung von Ammoniumsulfat in Mangansulfatlösung geleitet. Im letzteren Falle wird das gefällte Mangancarbonat durch Erhitzen in einem Luftströme wieder in Peroxyd zurückverwandelt. In ganz ähnlicher Weise wollen die Erfinder auch Gaswasser oder Gase aus Koksöfen auf Ammoniak verwerthen.

#### Ausbringen an Ammoniak aus den Kohlen.

Das Gesamtausbringen an Gaswasser aus verschiedenen Kohlenarten ist S. 45 angegeben worden. Gewöhnlich nimmt man an, daß etwa 1 Proc. Ammoniumsulfat vom Gewichte der trockenen Kohle ein gutes Durchschnittsergebniß ist.

Wir haben gesehen (S. 45 ff.), daß die Steinkohlen 1 bis 2 Proc. Stickstoff enthalten. Aber bei der trockenen Destillation entweicht lange nicht aller Stickstoff in Form von Ammoniak. Schon 1863 gab A. W. Hofmann an, daß bei der Gasfabrikation nur ein Drittel des Stickstoffs der Kohle abgegeben, und zwei Drittel im Koks zurückgehalten werden. Wir können uns hierüber nicht wundern, wenn wir bedenken, daß gerade einige der höchst siedenden Bestandtheile des Theers, wie Carbazol und seine Bestandtheile, 6 bis 8 Proc. Stickstoff enthalten.

Lidy bemerkt, daß die vier Kohlenarten, deren Stickstoffgehalt S. 45 angegeben ist, wenn ihr gesammter Stickstoff als Gaswasser austräte, pro Tonne Kohle 142 bis 226 Gallonen Gaswasser von 1,020 Proc. geben würden, während in Wirklichkeit selten über 45, meist nur 25, in London bis hinunter auf 13 Gall. erhalten werden.

<sup>1)</sup> E. P. Nr. 10186, vom 13. Juli 1888.

W. Foster<sup>1)</sup> erhielt von 100 Thln. des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs bei Laboratoriumsversuchen:

14,50	Thle. als Ammoniak,
1,56	" " Cyan,
35,26	" " elementaren Stickstoff im Leuchtgas,
48,68	" im Koks zurückbleibend.

Watson Smith<sup>2)</sup> fand, daß der von Foster in seinen Berechnungen vernachlässigte Steinkohlentheer 1,667 Proc. N enthält (das Pech 1,595, die Theerble etwa 2 Proc.), was nicht ganz 0,1 Proc. Stickstoff, auf 100 Thle. der ursprünglichen Kohle berechnet, ausmacht. Im Koks fand er:

Gewöhnlicher Gaskoks . . . . .	1,375	Proc. Stickstoff,
Bienenkorbosen-Koks . . . . .	0,511	" "
Koks von Carvès-Defen . . . . .	0,384	" "

Dies zeigt, daß viel weniger Stickstoff bei dem kurz dauernden Vorgange der Gasfabrikation, als bei dem lang anhaltenden Verkokungsproceß in Koksöfen fortgeht.

Cl. Winkler (vergl. S. 48) giebt Resultate eines in Koksöfen gemachten Versuches an, wonach 28,7 Proc. des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs im Koks verblieben, und 71,3 Proc. mit den Gasen entwichen.

Rnublauch<sup>3)</sup> fand in drei Fällen 31 bis 36 Proc. des Stickstoffs im Koks zurückgeblieben. Von dem Gesamtnickstoff von fünf westphälischen Kohlenforten wurden 10,7 bis 13,7 Proc. als Ammoniak wiedergewonnen; bei zwei englischen Kohlen 9,39 und 24,34 (?) Proc. Von 100 Thln. des Gesamtnickstoffs der Kohlen fanden sich vor:

im Koks . . . . .	31 bis 36	Thle.,
als Ammoniak . . . . .	10	" 14 "
" Ferrocyankür in der Reinigungsmaße . . . . .	1,5	" 2 "
im Theer . . . . .	1,0	" 1,3 "

wonach etwa 50 Thle. als elementarer Stickstoff in das Leuchtgas übergehen müssen.

Die Angaben von Guéguen und Parent<sup>4)</sup> sind wenig brauchbar.

E. Schilling (vergl. S. 46) schlug den genaueren Weg ein, neben der Stickstoffbestimmung in den Kohlen und Koks auch die Koksausbeute, welche von 40,5 bis 74,2 Proc. der Kohlen schwankt, in Rechnung zu ziehen. Hierdurch kam er zu folgender Tabelle für die S. 46 näher charakterisirten Kohlenforten:

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 43, 105. — <sup>2)</sup> Ibid. 45, 144. — <sup>3)</sup> Journ. f. Gasbeleuchtung 1883, S. 440. — <sup>4)</sup> Étude sur l'utilisation pratique de l'azote des houilles, Paris 1885 (durch E. Schilling's Dissertation).



	Westphälische	Englische	Schlesische	Böhmische	Sächsische	Saar	Böhm. Platten	Braunkohle
Gesamt-Stickstoff, Proc. . . .	1,50	1,45	1,37	1,36	1,20	1,06	1,49	0,52
Davon im Koks . . . . .	0,96	1,02	0,95	0,77	0,86	0,85	0,56	0,23
„ verflüchtigt . . . . .	0,54	0,43	0,42	0,59	0,34	0,21	0,93	0,29
Von 100 N sind im Koks . .	80	72	70	69	64	57	44	38
„ 100 „ verflüchtigt . . .	20	28	30	31	36	43	56	63

Um das wirkliche Ausbringen von Ammoniak festzustellen, machte E. Schilling eine große Anzahl von Versuchen in der Münchener Gasanstalt mit einer gewöhnlichen, unter ganz normalen Verhältnissen, bei einer Temperatur von 1160 bis 1220° arbeitenden Gasretorte, welche für diese Versuche speciell hergerichtet war. Dabei machte er stets Parallelversuche mit dem unten zu erwähnenden Cooper'schen Kaltverfahren, d. h. mit Zusatz von 2½ Proc. Kalk zu der Kohle; des Zusammenhanges wegen seien auch diese gleich mit in die Tabelle (S. 54) aufgenommen, welche wir aus Schilling's Resultaten zusammengestellt haben.

Hieraus ergibt sich von vornherein, daß das Ausbringen an Ammoniak mit dem Stickstoffgehalte der Kohlen nicht genau parallel geht. Nach Schilling ergibt in der Mehrzahl der Fälle eine sauerstoffärmere Kohle mehr ihres Stickstoffs als Ammoniak; doch trat dies selbst in den beobachteten acht Fällen keineswegs überall ein, und bedarf wohl dieser Punkt noch näherer Untersuchung. Bei eigentlichen Kohlen (mit Ausschluß der als „Zusatz“ dienenden Platten- und Braunkohlen) kann der in Ammoniak übergehende Theil des Stickstoffs schon um 6,4 bis 17,4 Proc. des Gesamtstickstoffs, also etwa im Verhältnisse von 1 : 3 schwanken.

Durch Versuche im Kleinen hat auch Müller<sup>1)</sup> constatirt, daß nur ein Fünftel des in der Steinkohle enthaltenen Stickstoffs sich in Form von Ammoniak und seinen Verbindungen in den Zersetzungproducten vorfindet; er fand gleichzeitig, daß die Hauptmenge von Ammoniak erst in der zweiten Periode der Zersetzung der Steinkohle, bei beginnender Kokszersehung, auftritt.

Auch A. Hennin<sup>2)</sup> findet, daß das Ammoniak, welches fertig gebildet in der Steinkohle nur in minimalen Mengen sich vorfindet, sich hauptsächlich bildet, sobald die Temperatur bei der Destillation der Kohle auf 1000° gestiegen ist; höhere Temperaturen scheinen seine Bildung nicht zu befördern, während beim Sinken der Temperatur unter Hellrothgluth die Entwicklung von Ammoniak aufhört, ein Beweis, daß dasselbe ein nur unter ganz bestimmten

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1888, S. 82; Chem.-Ztg. 1888, S. 63. — <sup>2)</sup> Journ. of Gaslighting 1892, p. 296; Chem.-Ztg. 1892, Rep., S. 95.

Zusammenhang von Ammoniak und Verteilung des Stickstoffs bei verschiedenen Kohlenforten.

	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt
	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt	Stickstoffgehalt
100 Teile Rohlen geben Stickstoff ohne Kalk . . . . .	0,284	0,248	0,237	0,180	0,188	0,094	0,221	0,129	
Desgl. mit Kalk . . . . .	0,298	0,276	0,227	0,247	0,209	0,173	0,229	0,126	
Ammoniakabgabe mit Kalk, Proc. des NH <sub>3</sub> . . . . .	+ 4,9	+ 11,8	- 4,2	+ 30,7	+ 11,2	+ 84,4	+ 3,6	- 2,3	
Proc. Stickstoff als NH <sub>3</sub> abgegeben ohne Kalk . . . . .	17,4	13,6	14,2	10,8	14,8	6,4	12,4	20,7	
Desgl. mit Kalk . . . . .	17,9	15,2	13,8	14,0	16,2	11,9	12,7	19,9	
Proc. „fester“ Stickstoff im Koks (ohne Kalk) . . . . .	69,0	64,0	57,0	70,0	80,0	72,0	38,0	44,0	
Proc. Stickstoff als Kalk, ohne Kalk . . . . .	13,6	22,4	28,8	19,2	5,2	21,6	49,6	35,3	
Desgl. mit Kalk . . . . .	13,1	20,8	29,2	16,0	3,8	16,1	49,3	36,1	
Gesamtstickstoff, Proc. der Rohlen . . . . .	1,37	1,50	1,36	1,45	1,06	1,20	1,49	0,52	
Von 100 Teilen flüchtigen Stickstoffs erscheint als NH <sub>3</sub>									
ohne Kalk . . . . .	56	46	38	36	74	23	20	37	
Desgl. mit Kalk . . . . .	58	52	32	47	81	43	20	36	

Bedingungen auftretendes secundäres Product ist. Da das hygroskopische Wasser der Kohle schon bei  $1000^{\circ}$  vollständig verdampft ist, kann der zur Ammoniakbildung erforderliche Wasserstoff in statu nascendi nicht aus diesem stammen. Hennin betrachtet als Quelle desselben das sogen. Constitutionswasser der Kohle und findet diese Annahme bestätigt durch die Thatsache, daß bei der Steinkohlendestillation bei geschlossenen Retorten und Koksöfen nur etwa 10 Proc., bei Hohöfen mit Dampfgebläse dagegen 15 Proc. und mehr des Gesamtstickstoffs in Ammoniak umgewandelt wird.

Man war früher der Meinung<sup>1)</sup>, daß schon bei der verhältnißmäßig niedrigen Temperatur von  $780^{\circ}$  C. eine Dissociation des Ammoniaks stattfindet; allein die Praxis hat diese Anschauung keineswegs bestätigt, sondern es nimmt im Gegentheil mit steigender Temperatur die Ammoniakbildung zu. Doch scheint nach W. Zičinský<sup>2)</sup> bei manchen Kohlenarten sich der Stickstoff leichter mit nascerendem Wasserstoff zu verbinden, als bei anderen.

Nach seinen Erfahrungen bleiben (beim Koksöfenbetriebe) durchschnittlich drei Viertel des Gesamtstickstoffgehaltes im Koks als sogen. Kohlenstickstoff, welcher nur bei vollständiger Verbrennung des Koks vergast. Ein Viertel des Gesamtstickstoffs theilt sich als sogen. Ammoniakstickstoff an der Bildung des Ammoniaks; aber auch hiervon entweicht ein Theil in der Form von freiem Stickstoff oder Cyan, so daß der bei der Ammoniakgewinnung nutzbare Stickstoff nur zwischen 0,188 bis 0,089 des Gesamtstickstoffgehaltes schwankt.

Zičinský hat eine Reihe von Kohlenarten auf ihren nutzbaren Ammoniakstickstoff untersucht und seine Resultate in der Tabelle auf folgender Seite zusammengestellt.

Man vergleiche hierüber auch die interessante Arbeit von Knublauch<sup>3)</sup> über Stickstoff und Stickstoffverbindungen in den Kohlen.

Es fehlt nicht an Vorschlägen, welche darauf hinaus laufen, die Ausbeute an Ammoniak bei der Gewinnung von Leuchtgas zu vermehren und seien dieselben in Folgendem zusammengestellt.

#### Verfahren zur Vermehrung des Ammoniak-Ausbringens bei der Gasfabrikation.

1. Mittelfst Kalk. W. J. Cooper (E. P. Nr. 5713, 1882) mischt mit der Kohle vor der Destillation Kalkhydrat, Aetzkalk, kohlensauren Kalk oder gebrauchten Gaskalk, zum Zwecke einer Vermehrung des Ausbringens an Ammoniak, Theer und Gas. Dieses Verfahren ist von J. A. Wanklyn<sup>4)</sup> besprochen worden. Es wird gewöhnlich so ausgeführt, daß man  $2\frac{1}{2}$  Proc. der Kohle an Aetzkalk löst, und das Product mit der Kohle vor dem Eintragen in die Retorten mischt. Diese „getalkte Kohle“ soll einen etwas größeren

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1889, S. 482. — <sup>2)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1888, S. 527 u. 541; Wagner-Fischer's Jahresber. 1889, S. 13. — <sup>3)</sup> Journ. f. Gasbel. 1895, S. 753 u. 769. — <sup>4)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 438; 1884, p. 12.

Quellen des Ammoniafs.

Grube oder Stoll	Gesamt- gehalt von N in Proc. der lufttrockenen Steine		Hieron zu $\text{NH}_3$ - Gewinnung benutzbarer N		Gehalt $\text{NH}_3$ in Proc. von der Steine	Umgerechnet auf ( $\text{NH}_4$ ) $_2$ $\text{SO}_4$	Gewinnbarer Stoff in Proc.	
	* Gesamt- Stoffgehalt	St N Proc. von Steine	St N Proc. von Steine	St N Proc. von Steine				
Zecher Reiterhohl	Steine	1,39	0,144	0,200	0,244	0,94	3,4	
		1,45	0,146	0,212	0,258	1,00		
	" Mühlgraben	1,77	0,142	0,252	0,306	1,18	1,7	
		1,31	0,140	0,184	0,244	0,94		
	" Hof	1,76	0,126	0,222	0,270	1,04	1,3	
		1,43	0,120	0,172	0,210	0,81		
	" Gratzler	Drauf	1,52	0,089	0,135	0,165	0,64	2,6
			1,30	0,134	0,175	0,213	0,82	
	" Juliana	Drauf	2,49	0,188	0,296	0,360	1,40	3,6
			unbet.	unbet.	0,168	0,204	0,79	
Zecher Strubensgrube	Miersteine	unbet.	unbet.	0,148	0,180	1,69	2,5	
		1,40	0,167	0,235	0,286	1,11		
" Carl Georg und Viktor	Miersteine	unbet.	unbet.	0,148	0,180	1,69	2,5	
		1,40	0,167	0,235	0,286	1,11		
England, Durchschnitt	Miersteine	unbet.	unbet.	0,148	0,180	1,69	2,5	
		1,40	0,167	0,235	0,286	1,11		

Bruchtheil ihres Kohlenstoffs in Form von flüchtigen Substanzen (Theer und Gas) abgeben, ebenso viel weniger Schwefel, in flüchtigen Formen, und viel besseren Koks als gewöhnlich. In der auf Wanklyn's Vortrag folgenden Discussion wurden die letzteren Punkte ernstlich bestritten; es wurde gezeigt, daß die Zurückhaltung von Schwefel im Koks einen beträchtlichen Verlust im Werthe der gebrauchten Reinigungsmasse verursacht, und daß die Qualität des Koks wirklich verschlechtert wird. Aber man kann nicht leugnen, daß einer der von Wanklyn vorgebrachten Punkte richtig ist; daß nämlich durch Cooper's Verfahren mehr Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird. Eine Anzahl von Gasingenieuren bezeugten einen namhaften Zuwachs von Ammoniak; in einem Falle verdoppelte sich dessen Menge; die höchste im Großen erhaltene Menge entsprach 16 kg schwefelsaurem Ammoniak auf 1 Tonne Kohle. Ob dieser Gewinn an Ammoniak nicht durch die Kosten des Kalkzuges und den Verlust von Schwefel in der Reinigungsmasse aufgewogen wird, ist eine nach den localen Umständen zu entscheidende Frage. Bisher hat nur eine kleine Zahl von Gaswerken das Cooper'sche Verfahren eingeführt, und nach im Jahre 1886 von höchst vertrauenswerther Stelle eingeholter Information bestand nur wenig Aussicht auf dessen weitere Ausbreitung, da der Mehrausbeute an Ammoniak verschiedene Schattenseiten entgegenstehen.

Aus den von E. Schilling gemachten Versuchen (siehe Tabelle S. 54) geht hervor, daß das „Kalken“ der Kohle eine ungemein verschiedene Wirkung auf verschiedene Kohlenarten hat. In einigen Fällen ist die dadurch bewirkte Ammoniakzunahme sehr gering (3 bis 11 Proc.), in anderen ergiebt sich sogar eine kleine Abnahme (2 bis 4 Proc.); nur in zwei von den acht untersuchten Fällen ergab sich eine erhebliche Zunahme, nämlich bei der englischen Kohle (Baldon gas-coal) um 30,7 Proc., bei der sächsischen um 84,4 Proc. Man wird also in dieser Beziehung mit großer Vorsicht verfahren müssen. Schilling's weitere Versuche erwiesen auch die von Guéguen und Parent gemachte Annahme als unrichtig, wonach die Vermehrung des Ammoniaks beim „Kalken“ durch das Hydratwasser des Kalkes veranlaßt werden soll, welches die Menge des in der Retorte vorhandenen Wasserdampfes vermehrt.

Ueber den Einfluß des Kalkes auf die trockene Destillation der Steinkohlen sind weitere Versuche von Knublauch<sup>1)</sup> gemacht worden. Hiernach erhöht sich durch Zusatz von 2½ Proc. Kalk die Gasausbeute um 5 Proc., aber die Leuchtkraft des Gases wird um 5 Proc. erniedrigt. Die Koksausbeute ist ein wenig größer, aber der Heizwerth im Ganzen derselbe wie früher. Die Quantität des Theers ist 10 Proc. geringer, seine Qualität schlechter. An Ammoniak bekommt man 20 Proc. mehr; an Schwefelwasserstoff um 1,4 pro 1000 Kohle weniger, und es fällt der trockenen Reinigung weniger davon zu. Das Rohgas enthält 10 Proc. Kohlenäure mehr als ohne den Kalk; das meiste davon wird bei der nassen Reinigung entfernt. Die Menge des Ferroucans wird indirect etwas vermindert.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 30, 55 u. 96.

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt Walton (Clark<sup>1)</sup>). Nach Versuchen im Großen ergaben 1000 kg Kohle

ohne Kalkzusatz . . . .	2,36 kg Ammoniak,
mit " . . . .	3,30 " "

Die Ausbeute wurde demnach um 39,8 Proc. vermehrt. Außerdem war eine Verminderung des Gehaltes des Gases an Schwefel und Kohlenäure bei un- verminderter Ausbeute und Leuchtkraft zu constatiren, auch zeigte die Heizkraft des Koks keinerlei Einbuße; dagegen scheint es bedenklich, daß durch den Kalk- zuschlag die Qualität des Koks hinsichtlich der Festigkeit unter ein zulässiges Maß herabsinkt, was durch das beim Ablöschen desselben erfolgende Aufstreiben leicht erklärlich wird<sup>2)</sup>.

2. Mittelfst Wasserstoff. R. Tervet (E. P. Nr. 1842, 1883) läßt Wasserstoff über Kohlen, Schiefer zc. in den Retorten während der Destilla- tion, oder über den davon zurückbleibenden Koks streichen. Der Wasserstoff soll wie bei der Fabrication von Wassergas, oder durch Leiten von Leuchtgas über stark glühende Kohlen erhalten werden. Man soll einen großen Ueber- schuß über die zur Verbindung mit dem Stickstoff der Kohle nöthige Menge hinaus nehmen, und denselben Wasserstoff mehrmals hinter einander in den Retorten verwenden. Dieses Verfahren ist von Tervet<sup>3)</sup> selbst ausführlich besprochen worden; doch geht gerade aus seinem Aufsatze hervor, daß seine Experimente nur ganz im Kleinen gemacht worden sind. Er erhielt Ammoniak bis zum Betrage von circa 40 kg schwefelsaures Ammoniak pro Tonne Kohle, aber beim Arbeiten mit „etwas größeren Mengen“, nämlich mit 50 g Kohle, fiel das Ausbringen auf 17,5 bis 30 kg pro Tonne; augenscheinlich ist kein einziger Versuch im Großen gemacht worden, und es besteht gar kein Anhalts- punkt zur Beurtheilung der nöthigen Kosten, welche bei der immerhin kost- spieligen Beschaffung des Wasserstoffs im Großen nicht gering sein dürften. Wir müssen auf das Original verweisen.

3. Mittelfst Wasserdampf. Die zu dieser Classe gehörigen Verfahren sind kaum auf wirkliches Leuchtgas anwendbar, und werden daher später be- sonders aufgeführt werden. Jedoch scheint folgendes Verfahren von H. Kenyon (E. P. Nr. 1016 von 1886) auch auf Leuchtgas abzielen.

Die von außen geheizten Oefen sind in Reihen und zwar paarweise an- geordnet, so daß die Gase aus dem einen Ofen nach Belieben in den zweiten oder direct abgeleitet werden können. Die Natur der Beschickung variiert mit den gewünschten Producten. Zur Herstellung von Leuchtgas wird ein Ofen eines jeden Paares mit Kohle beschickt, und das producirt Gas passirt auf seinem Wege zur Hydraulik den hochehitzten zweiten Ofen behufs Umwandlung der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe in Benzol und freien Wasserstoff. Ist die Charge des ersten Ofens weißglühend, so wird die Verbindung mit dem zweiten Ofen abgebrochen und letzterer mit Kohle beschickt, worauf die Gase

<sup>1)</sup> Journ. des Usines à gaz. 11, 101; Dingl. Polyt. Journ. 267, 35. —

<sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 1889, 482. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 445.

aus demselben durch den weißglühenden Koks des ersten Ofens geleitet werden, wobei der freie Wasserstoff Ammoniak liefert. Später wird überhitzter Dampf verwendet, um in einem der Ofen Kohlenwasserstoffe einzuführen, behufs Umwandlung in Benzol und freien Wasserstoff und um im zweiten Ofen den Schwefel aus dem Koks aufzunehmen, worauf die Operationen umgekehrt werden. Soll Heizgas hergestellt werden, so wird überhitzter Dampf allein angewendet und nur in den zuletzt beschickten Ofen eingeführt, um die Zersetzung des Ammoniacs zu verhindern. Der Koks wird mit einer Alkalilösung besprengt, weißglühend gemacht und dann überhitzter Dampf und hocherhitzte Luft darüber geleitet. Die gebildeten Alkalicyanide können aus der Asche ausgelaut werden, oder man zerlegt sie durch überhitzten Dampf behufs Gewinnung von Ammoniak, wobei man das Alkali durch Auslaugen wiedergewinnt. Dem Koks können Alkalisalze beigemischt werden behufs Vergrößerung der Ausbeute an Cyaniden. Das erzeugte Leuchtgas erhält einen Ueberschuß von Ammoniak, indem man es in einem Wäscher mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, worauf man dem Gase die Ammonsalze durch Waschen mit Wasser entzieht. Die Flüssigkeit aus den Wäschern wird wieder nutzbar gemacht, indem man sie in einem Thurme mit ammoniakhaltigem Dampf behandelt, der aus den Blasen kommt, in denen die Flüssigkeit concentrirt wird.

#### Ammoniak unmittelbar aus Leuchtgas ohne Scrubber.

F. J. Bolton und J. A. Wanklyn (D. R.-P. Nr. 16788) lassen das rohe, von Theer befreite, aber nicht gewaschene Gas durch einen Reiniger gehen, in dem Superphosphat auf Horden ausgebreitet ist; auf diesem Wege wird ein ammoniakalischer Dünger gebildet, ohne daß man Gaswasser zu sammeln und zu destilliren braucht, und ohne Schwefelsäure aufzuwenden.

Dieses Verfahren wird durch ein weiteres Patent (E. P. Nr. 2709, 1882) auf die Gase auf Koksöfen und Hohöfen ausgebehnt. Man läßt diese durch Röhren gehen, in welche überhitzter Wasserdampf einströmt, um den Theer zu entfernen. In diesen Röhren sind Drahtnetze oder gewellte Eisenbleche der Länge nach angebracht, um den Theer und den Ruß aufzufangen. Die Gase passiren dann gelochte Horden, auf denen Superphosphat, Gyps oder mit Schwefelsäure befeuchteter Koks zur Condensation des Ammoniacs ausgebreitet ist; bei daran reichen Gasen läßt man sie zuerst über flache, mit Schwefelsäure gefüllte Pfannen streichen.

Bunte<sup>1)</sup> hat praktische Versuche mit diesem Verfahren beschrieben. Das angewendete Superphosphat war aus Mezillones-Phosphat dargestellt, und wurde zuerst mit Gaswasser neutralisirt, um die Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe des Gases durch freie Schwefelsäure zu verhindern. Das von den Scrubbern kommende Gas, mit 60 g NH<sub>3</sub> pro 100 ccm, wurde über das Superphosphat geleitet, wobei das Ammoniak auf 3,4 g zurückging. Bei einem zweiten Versuche enthielt das gewaschene Gas 60 g NH<sub>3</sub>, bei Unter-

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. 245, 40.

lassung des Waschens 108 g pro 100 ccm; das aus dem Superphosphat-Apparate kommende Gas zuerst 8 bis 9, später 12, bei zunehmender Sättigung des Superphosphates zuletzt 59 g  $\text{NH}_3$ . Wenn dieser Proceß im Großen ausgeführt werden sollte, so müßte man augenscheinlich eine ganze Batterie von Reinigern, zur methobischen Arbeit wie bei den Eisenoxydreinigern, einführen, wobei das Gas zuletzt immer über frischen Superphosphat strömt. Vergl. Bunte und Grahn, S. 27.

Vorster und Grüneberg (D. R.-P. Nr. 21 837) lassen Leuchtgas über Horden strömen, welche mit einer Mischung von Kieselguhr oder Flugstaub und Schwefelsäure beschickt sind. Ein anderes Patent (Nr. 25 466) zählt viele andere poröse Substanzen für diesen Zweck auf.

A. P. Price (E. P. Nr. 6983, 1884) wendet Schwefelsäure und schweflige Säure, mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumphosphat zur Zurückhaltung des Ammoniak aus Leuchtgas an.

E. de Cuyper<sup>1)</sup> verwendet angefeuchteten Torf in Form eines Filters, welches das Gas durchströmt. Der Torf hält nicht allein alles Ammoniak, sowie dessen Salze, sondern auch alle schädlichen Gase, wie Schwefelwasserstoff zc. zurück. Zur Gewinnung des reinen Ammoniak wird die gesättigte Torfmasse einer schwachen Hitze, 30 bis 40°, höchstens 80° C. ausgesetzt, wobei alles Ammoniak entweicht und nur die dasselbe begleitenden Salze im Torf zurückbleiben, welcher darauf als Dünger Verwendung finden kann. Das gleiche Verfahren will er auch auf die Verarbeitung von Gaswasser anwenden.

#### Ammoniak aus gebrauchter Gas-Reinigungsmasse.

Man gewinnt dies häufig durch einfache Auslaugung, Anäuern mit Schwefelsäure und Eindampfen. Solches Sulfat ist sehr unrein und enthält besonders oft große Mengen von Rhodanammonium. Th. Richters (D. R.-P. Nr. 15 206) wäscht oder dämpft deshalb die Reinigungsmasse jedesmal vor der Regenerirung, am besten unter Behandlung mit einem Luftströme, in einem mit Scheidewänden versehenen Kasten. Auf diesem Wege wird die Regenerirung mit der Ammoniakgewinnung verbunden, da der Drydationsproceß des Schwefeleisens zu Eisenoxyd und freiem Schwefel so viel Wärme ausgiebt, daß das Ammoniak ausgetrieben wird und aus der entweichenden Luft durch Säure ausgewaschen werden kann.

#### 2. Erzeugung von Ammoniak durch Behandlung von Steinkohlen oder bituminösem Schiefer mit Wasserdampf.

Wir haben S. 52 ff. gesehen, daß bei der gewöhnlichen Gasfabrikation nur ein kleiner Theil des Stickstoffs der Kohle in Ammoniak umgewandelt wird und der größere Theil im Koks zurückbleibt. Ein ähnliches Verhältnis findet bei der Destillation von bituminösen Schiefnern statt, wie sie besonders in

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 70791; Chem. Jnd. 1894, S. 135.



Schottland ausgelibt wird. Hieraus sind eine Anzahl von Versuchen entsprungen, durch besondere Behandlung viel mehr Ammoniak zu gewinnen. Wir können zu diesen schon die in dem letzten Abschnitte erwähnten Verfahren rechnen; aber während diese noch gleichzeitig auf die Darstellung von Leuchtgas als Nebenproduct abzielten, werden wir jetzt von den Verfahren handeln, welche die Kohlen hauptsächlich auf Ammoniak verwerthen und dabei ein nicht zur Beleuchtung, sondern nur zur Heizung taugliches, dem bekannten „Wassergas“ mehr oder minder ähnliches Gas erhalten. Dies kommt daher, daß alle diese Verfahren mittelst Wasserdampf arbeiten. Wir behandeln natürlich hier nicht die Anwendung von Wasserdampf zur Verbesserung von Generatorgas im Allgemeinen, sondern nur das sich auf Vermehrung der Ammoniakproduction Beziehende, und verweisen auf die von Scheurer-Resner ausgesprochene Ansicht über die Aussichten dieser Bestrebungen im Allgemeinen (S. 47).

W. Young und G. L. Veilby (E. P. Nr. 5084, 1882) führen Kleinkohle, Schiefer, Torf zc. in fein vertheiltem Zustande in stark glühende Retorten ein, wo sie in einem Strome von Wasserdampf und Luft verzehrt werden, mit Erzeugung eines an Ammoniak reichen Heizgases, das mit unzersehtem Wasserdampf gemengt ist. Dieses Gas wird theilweise abgekühlt und das Ammoniak dann durch Schwefelsäure herausgenommen, worauf das Gas zu Heizzwecken gebraucht werden kann. Veilby hat eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens gegeben <sup>1)</sup>. Sein Princip ist, die Kohle zuerst in einem Wasserdampfstrome zu destilliren und den, noch 60 Proc. des Stickstoffs zurückhaltenden Koks in einem Gemische von Wasserdampf und Luft zu verbrennen, wobei der erstere in so großem Ueberschusse ist, daß das von dem Stickstoff des Koks herkommende Ammoniak vor Zerlegung geschützt wird. Wenn dieses Verfahren richtig ausgeführt wird, so wird Ammoniak entsprechend drei Viertel bis vier Fünftel des im Koks enthaltenen Stickstoffs erzeugt, das ist drei- oder viermal so viel, als bei der wirksamsten trockenen Destillation erzeugt wird. Dieses Resultat kann jedoch nur durch eine theilweise oder gänzliche Verzehrung des kohligen Rückstandes erreicht werden, so daß das Verfahren nur Gas, nicht Koks, aus den Kohlen zu gewinnen gestattet. Die eine Hälfte des fixen Kohlenstoffs wird durch den Sauerstoff des Wasserdampfes oxydirt, wobei ihr Aequivalent an Wasserstoff frei wird. Das Gas ist dadurch viel wasserstoffreicher als gewöhnliches Generatorgas, oder selbst das Gas der Wilson'schen Generatoren, wo auch Dampf angewendet wird, und ist daher ein werthvollerer Brennstoff. Folgende Analysen beweisen dies:

	Wilson's Gas	Young u. Veilby's Gas
Kohlensäure . . . . .	7,14	15,40
Wasserstoff . . . . .	12,15	34,53
Kohlenoxyd . . . . .	19,83	10,72
Methan . . . . .	3,91	4,02
Stickstoff . . . . .	57,24	35,33
	99,97	100,00.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 216; vergl. auch 1885, S. 220 u. 472.

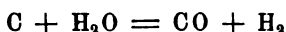
Dieses Princip ist durch zwei verschiedene Formen von Gasgeneratoren verwirklicht worden. Die erste Form hat den Zweck, Retorten für Destillation von bituminösen Schiefen zu heizen. Sie besteht aus einer verticalen Ziegelretorte, mit einer oberen Verschlussthür und Gasrohr, in Verbindung mit einem Condensationsysteme. Unten endet die Retorte in einen geschlossenen Feuerherd und Aschenfall mit Regulirungsthüren und Schiebern. Die Kleinkohle zc. wird durch die obere Thür eingetragen und füllt die ganze Retorte, indem sie auf den Koksstäben ruht. Der obere Theil der Retorte ist von Feuerzündeln umgeben und wird auf voller Rothgluth erhalten. In diesem Theile der Retorte wird die Kohle destillirt und giebt Gase und Dämpfe ab, welche durch das Abzugsrohr weggehen, abgekühlt und condensirt werden. Sowie der Koks in der Retorte herabsinkt, wird er von einem Wasserdampfstrome getroffen, welcher mit dem Kohlenstoff Wassergas und zugleich mit dem Stickstoff Ammoniak bildet, die mit den anderen flüchtigen Producten fortgehen. Wenn der noch unverzehrte Koks auf dem Koste ankommt, wird er durch geregelte Luftzufuhr zu Kohlenoxyd verbrannt. Dieses rothglühende Kohlenoxyd geht am unteren Theile der Retorte durch Fächer ab und wird in den oberen Theil der Retorte umgebenden Zügen verbrannt. Die Gase des oberen Retortentheiles werden, nachdem sie ihrer condensirbaren Bestandtheile beraubt worden sind, ebenfalls zurückgeführt und zur Heizung der Retorten verwendet. Bei diesem Systeme wird weniger Brennstoff als in offenen Defen verbraucht, und Ammoniak und Theer von größerem Werthe als den ursprünglichen Kosten der Kohle gewonnen. Eine große Anzahl dieser Retortengeneratoren sind in schottischen Schieferölsfabriken im Betriebe.

Die zweite Form ist bestimmt zur Gasproduction zum Feuern für Dampfkessel oder zu metallurgischen Zwecken. Der Retortenmantel ist wie im vorigen Falle aus Ziegeln mit Muthen und Feder erbaut, ist aber von kreisförmigem Querschnitt und viel größerem Durchmesser. Oben ist er durch einen flachen, gußeisernen Fülltrichter mit zwei Beschickungsthüren geschlossen; durch das Centrum des Trichters führt ein großes eisernes Rohr halbwegs hinunter in die Retorte. Dieses Rohr dient zur Abführung der Gase und mündet oben in eine große, entlang der Retortenbatterie laufende Flugstaubkammer. Aus dieser geht das Gas in die Condensatoren und den Exhaustor. Der Boden der Ziegelretorten ruht auf dem eisernen Schuh, mit einer Thür außerhalb des Gemäuers. Hier werden Wasserdampf und Luft eingeblasen. Das zur Heizung der Retorte bestimmte Gas und die Luft dazu werden durch Röhren in den Mauern hinaufgeführt und dadurch vorgewärmt. Die die Retorten umgebenden Feuergase werden durch Raminzug abwärts gezogen und geben vor Einmündung in den Hauptcanal ihre Hitze an den eisernen Schuh ab, durch welchen Luft und Dampf eintreten.

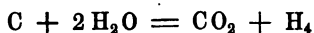
Wenn man kohlige Rückstände durch einen Ueberschuß von Wasserdampf vergast, so wird sehr viel Hitze durch die große Menge des erzeugten Gases weggeführt. Um diese zum Theil zu ersparen und wieder für den Proceß nutzbar zu machen, sind verschiedene Formen von Regenerativ-

condensatoren erdacht worden. In solchen gehen die heißen Retortengase durch in Wasser eingetauchte oder durch Wasserstrahlen benetzte Röhren. Diese sind in einen Behälter eingeschlossen, durch den ein Luftstrom gepreßt wird. Die Luft wird entsprechend ihrer Temperatur und derjenigen der benetzten Oberflächen mit Wasserdampf gesättigt, und wird durch weitere Zufuhr von Dampf brauchbar für die Veraschung der Kohle in den Retortengeneratoren. Da die Wärme in dem Prozesse hauptsächlich für die Verdampfung von Wasser verbraucht wird, so sieht man deutlich die günstigere Wirkung dieser Methode, Wasserdampf durch Hitze von ziemlich niedrigem Grade zu erzeugen. Luft von 65° nimmt ein Viertel ihres Gewichtes an Wasser auf, bei 74° ein Drittel, bei 80° die Hälfte, bei 85° ihr eigenes Gewicht, bei 93° ihr doppeltes Gewicht; daher kann man durch ein verhältnismäßig kleines Luftvolumen große Mengen von Wasser verdampfen. Solche Condensationsvorrichtungen standen im Jahre 1885 seit zwei Jahren zu Pentland in sehr gutem Betriebe.

Nach Weilby's Angaben werden von 100 Thln. des in den bituminösen Schiefeln enthaltenen Stickstoffs (etwa 1 Proc. des Schiefelers) bei der Destillation auf Paraffinöl in gewöhnlicher Art geliefert: 17,0 als Ammoniak in dem wässerigen Destillate, 20,4 als alkaloidhaltiger Theer, 62,6 in dem rückständigen Koks. Wenn die Destillation zuerst bei dunkler Rothgluth geführt und der Rückstand darauf bei Anwesenheit von Wasserdampf einer hellen Rothgluth ausgesetzt wurde, so blieben nur 4,9 Proc. des Gesamtstickstoffs im Koks, während 74,3 Proc. als Ammoniak und 20,8 Proc. als alkaloidhaltiger Theer gewonnen wurde. Eine gewisse Menge Luft läßt sich dem Wasserdampfe beizumengen, ohne die Menge des Ammoniaks ernstlich zu verringern. Der Vortheil davon ist, daß ein gewisser Betrag von Wärme in der Retorte selbst erzeugt, und weniger Wärme von außen zugeführt werden muß. Aber um der theoretischen Wassergas-Reaction:



möglichst nahe zu kommen, sollte die Temperatur mindestens 900° betragen; darunter gewinnt die Reaction:



die Oberhand. Factisch ist die beste Temperatur zur Erzeugung von gutem Wassergas um 1000°.

H. Grouven läßt bei seinem analytischen Verfahren zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen durch seinen Apparat eine das Gewicht der Substanz um das 20- oder 30fache übersteigende Menge von Dampf streichen. W. Foster (s. u.) braucht die 16fache Menge. So etwas kann man natürlich unmöglich in Fabrikbetriebe thun; aber Young und Weilby fanden, daß, wenn man Dampf und Luft mischt, 60 bis 70 Proc. des Stickstoffs im Großen als Ammoniak erhalten werden können mit einem Aufwande von nur 1¼ Thln. Dampf auf 1 Thl. Kohle. Es ist übrigens aus ihren eigenen Analysen (s. o.) ersichtlich, daß das von ihnen erhaltene Heizgas ein verhältnismäßig armes ist.

Man darf nicht vergessen (und Weilby anerkennt dies durchaus in seinem

Auffage), daß schon 1878 Grouven (S. 38) erkannt hatte, daß die Einführung von überhitztem Wasserdampf bei der Verkohlung organischer Substanzen die daraus gewinnbare Menge Ammoniak sehr vermehrt. Lange nach ihm und auch später als Young und Veilby (deren Patente von 1881 und 1882 datiren) lenkte W. Foster<sup>1)</sup> die Aufmerksamkeit auf dieselbe Thatsache. Vermitteltst eines enormen Ueberschusses von Wasserdampf (16 mal der theoretischen Menge) vermochte er 61,6 Proc. des Koks-Stickstoffs in Ammoniak zu verwandeln, während 35 Proc. zurückblieben und 3,4 Proc. verloren gingen. Er nimmt an, aber ohne irgend welche Begründung, daß im Großen die erforderliche Dampfmenge „die theoretische nicht allzusehr übersteigen werde“. Seine Berechnungen über den Wärmerwerth des Wassergases sind völlig unrichtig<sup>2)</sup>.

L. Mond (E. P. Nr. 3923, 1883) verwerthet ebenfalls die Thatsache, daß eine niedrigere Temperatur und die Anwesenheit von Wasserdampf in Gasgeneratoren für die Bildung von Ammoniak günstig sind. Er führt in den Ofen eine beschränkte Menge Luft ein, beladen mit viel Wasserdampf oder Wasserstaub. Die entstehenden Gase sollen reicher an Wasserstoff und Heizkraft sein und mehr und reicherer Theer abfallen. Man kann die Temperatur auch durch Verwendung von theilweise des Sauerstoffs beraubter Luft, wie Rauchgas, niedrig halten. Ammoniak und Theer werden durch Abkühlung zc. condensirt, oder man absorbirt das Ammoniak ohne Abkühlung durch eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, oder durch Schwefelsäure. Als neu nimmt er in Anspruch, daß man die beschränkt zugeführte Luft mit so viel Dampf oder Wasser beladet, daß die Verbrennungstemperatur Dunkelrothgluth nicht übersteigt. (Vermuthlich wird man hierbei mehr Ammoniak bekommen, aber das Generatorgas dürfte schwerlich gut sein.)

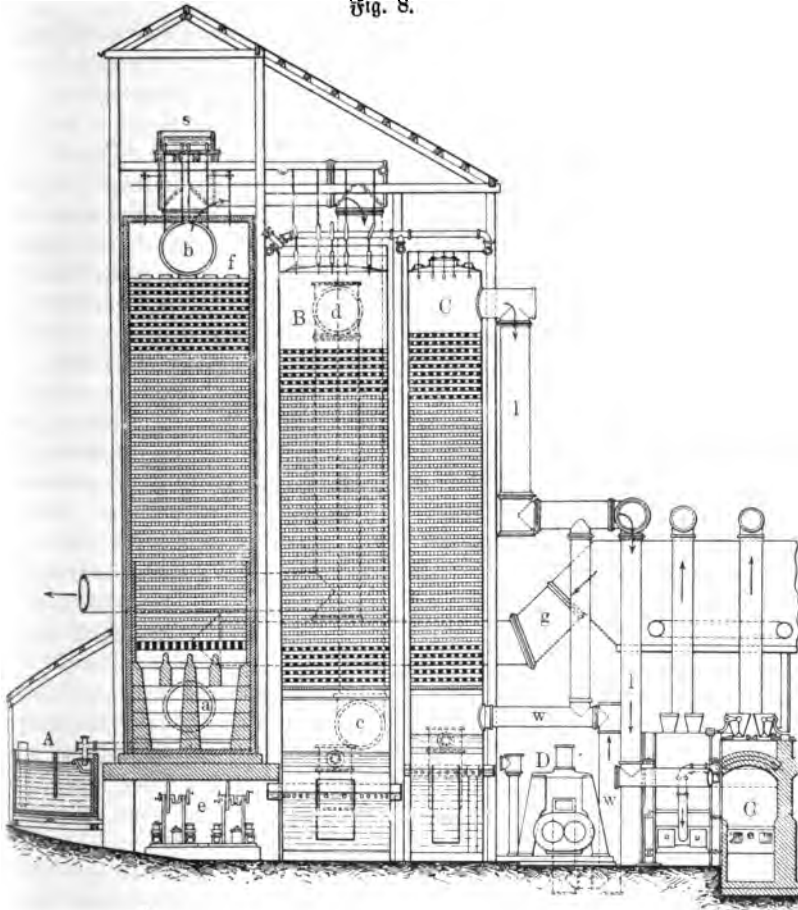
In einem weiteren Patente (E. P. Nr. 8973, 1885) beschreibt Mond besondere Mittel zur Kühlung und Condensation von Generatorgasen. Er läßt sie durch einen Koksthurm gehen, in dem sie durch Wasser auf 40° abgekühlt werden. Dieses mit Ammoniak und theerigen Substanzen beladene Wasser wird nachher durch einen anderen, in entgegengesetzter Richtung fließenden Wasserstrom gekühlt, wieder durch den Thurm geschickt, wieder gekühlt, und so immer wieder von Neuem gebraucht. Da der im Generatorgase enthaltene Wasserdampf durch diese Behandlung condensirt wird, so wird eine dem entsprechende Menge Wasser von Zeit zu Zeit abgezogen und das Ammoniak daraus gewonnen. Um dieses sofort als Sulfat zu erhalten, bedient man den Koksthurm mit 2procentiger Schwefelsäure und benutzt die entstehende Lösung von Ammoniumsulfat, nach Zusatz von mehr Schwefelsäure, immer wieder von Neuem, bis sie hinreichend concentrirt zur Gewinnung des Salzes ist. Der Theer wird wie gewöhnlich abgeschieden, und die Rückstandsgase als Heizgas verbrannt. Durch dieses Verfahren soll man fast alles oder alles jetzt zur Dampfzerzeugung für Gasgeneratoren nach den Patenten Nr. 3821 und 3923

<sup>1)</sup> Proc. Inst. Civil Engineers 1883/84, 77, T. 3. — <sup>2)</sup> Vergl. Lunge's Critik, ebendaj., S. 65 u. 76.

von 1883 (deren erstes nichts mit der Gewinnung von Ammoniak zu thun hat) erforderliche Brennmaterial ersparen können.

In einem Vortrage hat Mond<sup>1)</sup> eingehende Mittheilungen über sein Verfahren gemacht, die wir bei der Wichtigkeit des Gegenstandes hier ausführlicher wiedergeben. Die in den Generatoren *G* (Fig. 8 und 9 a. f. S.) erzeugten Gase werden mit einer Temperatur von 450 bis 500° C. durch das Rohr *r* in die zum Theil mit Wasser gefüllten Wäscher *W* (Fig. 9) geleitet, in denen das

Fig. 8.

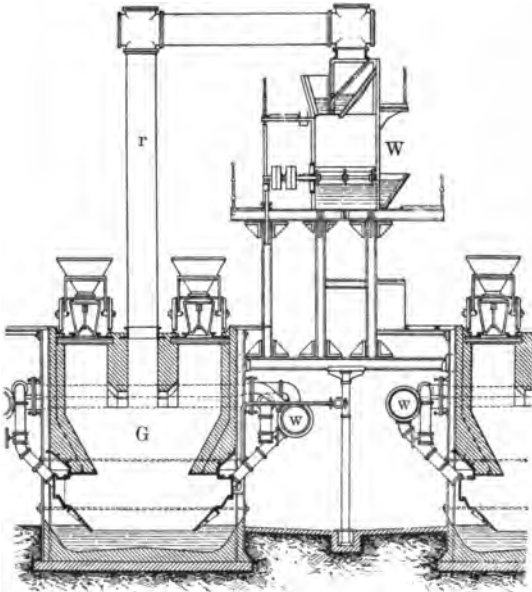


Wasser durch Schaufelräder kräftig bewegt wird. Ein Theil des Wassers verdampft in Folge der hohen Temperatur der Gase, welche durch den Sprühregen des zerpeitschten Wassers von sämtlichen Staubtheilchen und den in ihnen enthaltenen Ammoniaksalzen befreit werden. Das bis zu einem gewissen

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 505; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 513; Wagner-Fischer's Jahresber. 1889, S. 105.

Grade mit Ammoniaksalzen gesättigte Wasser läuft regelmäßig in geeigneter Menge ab, um hinterher auf Ammoniak verarbeitet zu werden. Der in den Wäschern abgeschiedene Theer wird von Zeit zu Zeit abgezogen. Die mit einer Temperatur von etwa  $100^{\circ}$  austretenden, mit beträchtlichen Mengen Wasserdampfes beladenen Gase werden durch das Rohr *g* (Fig. 8) bei *a* in einem mit durchlöchernten Backsteinen ausgefetzten Thurme *S* durch Schwefelsäure, welche aus dem Behälter *s* zufließt, von Ammoniak befreit. Hierzu dient eine Lösung von Ammonsulfat von 36 bis  $38^{\circ}$  B $\phi$ ., welcher so viel freie Schwefelsäure zugesetzt worden ist, daß deren Menge höchstens 2,5 Proc. beträgt; ein höherer Zusatz wirkt erfahrungsgemäß auf die Theerbestandtheile ein und verursacht

Fig. 9.



Dunkelfärbung der Lösung. Die aus dem Thurme abfließende Lösung tritt in einen Theerscheider *A*, aus welchem der größte Theil der Lauge durch Pumpe *e* nach dem Behälter *s* zurückgepumpt wird. Ein Theil davon wird nach einer vorgängigen Behandlung mit einer geringen Menge schwerer Theeröle (zur Entfernung der Theerbestandtheile) in conischen, ausgebleiten Pfannen mit kleinerer Dampf- schlange unter stetem

Nachfüllen so weit eingedampft, bis die Masse dick wird. Diese bringt man auf eine Ablaufvorrichtung und erhält nach dem Auswaschen mit wenig Wasser ein gutes, leicht verkäufliches Ammonsulfat, während die Mutterlauge, welche alle freie Säure enthält, zu den Condensatoren zurückgepumpt wird.

Bei seinem Eintritte in den Säurethurm *S* enthält das aus dem Generator kommende Gas 0,13 Vol.-Proc. Ammoniak, welcher Gehalt beim Austritt aus dem Thurme auf 0,013 Vol.-Proc. zurückgegangen ist. Das eine Temperatur von  $80^{\circ}$  zeigende Gas ist vollständig mit Wasserdampf gesättigt, so daß also im Thurme nur eine unwesentliche Wasserabscheidung stattgefunden hat. Diese findet erst nach seinem bei *c* erfolgenden Eintritt in den Condensator statt, in welchem es mit einem Strome kalten Wassers zusammentrifft, welches den Dampf verdichtet und ein etwa  $78^{\circ}$  warmes Wasser erzeugt. Bei *d* tritt das Gas hierauf, abgekühlt auf eine Temperatur von 40 bis  $50^{\circ}$ , in

die Hauptleitung *e*, um nach den verschiedenen Verwendungsstellen geleitet zu werden; das heiße Wasser dagegen in ein besonderes Scheidegefäß, wo es von Theer getrennt und dann auf einen dritten Thurm *C* gehoben wird, in welchem es durch einen ihm entgegenwirkenden kalten Luftstrom, welcher durch das Koot'sche Gebläse *D* erzeugt und durch das Rohr *w* eingetrieben wird, genügend abgekühlt wird, um in dem Scrubber *B* wieder Verwendung zu finden. Die auf ungefähr 76° erwärmte und mit Wasserdampf gesättigte Luft wird durch die Röhren *l* und *w* nach den Generatoren *G* gedrückt. Durch diese Anordnung werden dem Generator etwa zwei Drittel des Dampfes wieder zugeführt, der ursprünglich eintrat, so daß nur ein Drittel des ursprünglichen Dampfes ersetzt zu werden braucht, welcher durch den abgehenden Dampf der Betriebsmaschine geliefert wird.

Von den rechteckigen Generatoren *G* (Querschnitt 1,830 × 3,660) stehen eine Anzahl in einer Reihe neben einander; die Einführung der Luft und das Ausziehen der Asche geschieht an den beiden kürzeren Seiten derselben, welche nach der Mitte zusammenlaufen und mit einem Wasserverschluße versehen sind. Die Luft tritt unter einem Drucke von 10 cm Wasserhöhe ein und auch das Ausziehen der Asche erfolgt unter Wasserverschluß; die Luft aus Rohr *w* dagegen tritt über dem Wasserspiegel ein. Die Einführung der Kohle geschieht durch die Trichter neben dem Abzugrohre *r* in der Weise, daß dieselbe zwischen Rohr und Trichter durch zwei hängende Gewölbe eine gewisse Strecke nach unten geführt und oberhalb der unteren Gewölbelinie gehalten wird, so daß die Destillationsproducte des frisch ausgeschütteten Materiales gezwungen sind, durch bereits in voller Girth befindliche Schichten zu streichen. Es wird dadurch erreicht, daß ein großer Theil der theerartigen Producte vergast und der beim Beschicken entstehende Kohlenstaub im Generator zurückgehalten wird. Zur Verwendung gelangt eine gewöhnliche Kohle mit 33,5 Proc. flüchtigen Stoffen (einschließlich des Wassergehaltes), 11,5 Proc. Asche und 55 Proc. nicht flüchtigem Kohlenstoff.

Die ausgezogene Asche und Schlacke enthält ungefähr 33 Proc. Kohlenstoff, wovon die Hälfte durch Belesen wiedergewonnen wird, so daß der Gesamtverlust an unverbranntem Kohlenstoff schließlich nur etwa 3 bis 4 Proc. der angewandten Kohle beträgt.

Das gewonnene Gas besteht im trockenen Zustande folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure . . . . .	15 Proc.
Kohlenoxyd . . . . .	10 "
Wasserstoff . . . . .	23 "
Kohlenwasserstoffe . . . . .	3 "
Stickstoff . . . . .	49 "

Sein Heizwerth beträgt etwa 75 Proc. von dem der verbrauchten Kohle, doch ist die Ausnutzung der Wärme eine bedeutend bessere, als bei directer Verwendung der Kohle. Die Verbrennung kann so geleitet werden, daß beim Verbrauche der annähernd theoretischen Menge Luft ein Gasgemisch mit höch-

stens 2 bis 3 Proc. freien Sauerstoffs entsteht. Verdampfungsversuche ergaben, daß 85 Proc. derjenigen Wassermenge in Dampf übergeführt wurde, welche mit Kohle direct verdampft werden konnte. Nach Abzug des in die Generatoren eingeführten und des beim Verdampfen der Ammonsulfatlauge verbrauchten Dampfes würde allerdings nur ein Heizeffect von 75 Proc. für die Gasfeuerung übrig bleiben, welcher aber durch den Heizwerth des bei dem Verfahren gewonnenen Theers (ungefähr 3 Proc.) wieder auf die Höhe von 80 Proc. gebracht wird.

Um also die Hälfte des in den Kohlen vorhandenen Stickstoffs in Form von Ammoniak zu gewinnen, sind 125 Tonnen Kohle zu verbrennen, um den gleichen Heizeffect zu erzielen, wie früher mit 100 Tonnen, aber ohne Gewinnung von Ammoniak. Die thatsächliche Ausbeute an Ammonsulfat beträgt 32 kg von 1 Tonne Kohle, also 4 Tonnen Sulfat von 125 Tonnen Kohle; auf die Gewinnung von 1 Tonne Ammonsulfat kommen also bei gleichbleibendem Wärmeverbrauche 6,25 Tonnen Kohle. Es ist dies ungefähr dieselbe Menge Brennstoff, welche zur Herstellung von 1 Tonne Leblanc-Soda aufgewandt werden muß, eines Productes, dessen Verkaufswert weit unter dem des Ammonsulfats liegt. Nach englischen Preisen zu Northwich entspricht diese Brennstoffmenge einem ungefähren Werthe von 35 Mk., wozu noch die Arbeit, um die Kohle in dieser Weise zu verbrennen, sowie die Kosten für Schwefelsäure und dergleichen zu schlagen sind, so daß sich ein Einstand von 90 bis 100 Mark für 1 Tonne Ammonsulfat ergibt, also ungefähr 50 Proc. des durchschnittlichen Verkaufspreises derselben.

Voraussetzung für die Rentabilität des Verfahrens, dessen Vortheile außer in der Gewinnung des Ammonsulfats noch in Vermeidung jeglicher Rauchbelästigung und der großen Regelmäßigkeit des Heizens bei der Gasfeuerung liegen, ist allerdings der Großbetrieb, während die Unkosten für eine kleine Anlage sich derart steigern dürften, daß bei der vermehrten Production an Ammoniak und seinen Salzen beim Koksöfenbetriebe von einer Rentabilität kaum mehr die Rede sein dürfte. Eine große Mehrausbeute an Ammoniak konnte Mond constatiren, wenn Koks unter sonst gleichen Verhältnissen bei Gegenwart eines großen Ueberschusses an Salzsäure (um das gebildete Ammoniak zu binden) verbrannt wurde, doch läßt sich diese Bedingung in Folge leicht begreiflicher Schwierigkeiten industriell nicht erfüllen.

Ein demjenigen von Young und Beilby sehr ähnliches Verfahren ist das von G. R. Hislop (E. P. Nr. 5252, 1882).

J. Simon und Watson Smith (E. P. Nr. 4871, 1883) wollen Wasserdampf zugleich mit Kohlenwasserstoffen in flüssiger oder Dampfform in Gasretorten, Koksöfen oder Gasgeneratoren einführen. Während der Sauerstoff des Wasserdampfes sich mit dem Kohlenstoff verbindet, wird ein Theil des frei werdenden Wasserstoffs sich mit dem Stickstoff der theilweise zersetzten Kohle zu Ammoniak, und ein anderer Theil mit dem Schwefel der Kohle verbinden, so daß die Qualität des Koks verbessert wird. Dieses Verfahren ist erst versuchsweise ausgeführt worden und liegen Einzelheiten über seinen Erfolg bislang nicht vor.



A. Hennis<sup>1)</sup> erhitzt gewöhnliche Kohle bis zur Rothgluth und bläst dann Dampf ein, welchem eine genau regulirbare Menge Luft beigemischt ist, um die Temperatur (ca. 1000°) stets gleich zu halten. Er erzielt dabei  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{5}$  des in der Kohle vorhandenen Stickstoffs in Form von Ammoniak, reichlich Theer und daneben ein gutes Heizgas von folgender Zusammensetzung:

Wasserstoff . . . . .	38,0 Proc.
Methan und Homologe . . . . .	4,5 "
Kohlenoxyd . . . . .	20,0 "
Kohlensäure . . . . .	10,5 "
Stickstoff und Sauerstoff . . . . .	27,0 "
	100,0

A. French (E. P. Nr. 5945, 1885) erhitzt Materialien, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Kochsalz oder andere Chloride enthalten, in einem Schachtöfen unter Einführung von Luft und Wasserdampf, bei continuirlicher Arbeit. Die hier stattfindende Reaction soll sein:



Fast aller Stickstoff soll als Salmiak erhalten werden; ein kleiner Theil verbindet sich „mit Kohlenstoff und Chlor, Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Schwefelboryd zur Bildung verschiedener Cyanverbindungen“. Wir enthalten uns einer Kritik, und verweisen auf die Versuche von Solvay und Wagner (S. 6).

### 3. Ammoniak aus Koksöfen.

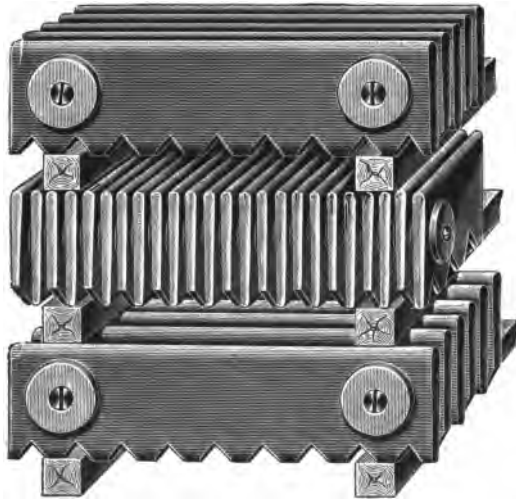
Da die Gewinnung von Ammoniak als Nebenproduct der Koksfabrikation stets gleichzeitig mit derjenigen von Theer stattfindet, so haben wir diese Industrie bereits im 2. Capitel, Bd. I, S. 65 ff. vollständig beschrieben. Wir haben auch gesehen (Bd. I, S. 26 ff., Bd. II, S. 45 ff.), welchen Umfang diese Industrie schon gewonnen hat, welche Menge Ammoniak aus dieser Quelle erhalten werden könnte, und daß gerade dieser ungeheure Zuwachs zu unseren Quellen von Ammoniak (und Theer) selbst in seinen ersten Anfängen schon dazu beiträgt, die Preise nieder zu halten und die Gewinnung der Nebenproducte zu einem Verfahren von zweifelhaftem Vortheile zu machen. Immerhin kann man kaum bezweifeln, daß es nur eine Frage der Zeit ist, wann die ungeheure Vergeudung von Substanz, welche jetzt bei der Koksfabrikation, besonders in England, herrscht, der Vergangenheit angehören wird, und es wunderbar erscheinen wird, daß man sie je zuließ, nachdem man einmal erkannt hatte, daß dies nicht nöthig sei, und daß guter Koks zusammen mit Theer und Ammoniak fabricirt werden kann. Freilich wird eine gewisse Verschiebung der Preise stattfinden müssen; so lange als noch immer eine große Menge von Theer zur Heizung verbrannt werden muß, wofür er etwas mehr als den Werth von Gaskoks

<sup>1)</sup> Journ. of Gaslighting 1892, p. 296; Chem.-Ztg. 1892, Rep., S. 95.

hat, kann sein Preis diesen Werth nicht sehr übersteigen, und der Ammoniakpreis wird nicht allein durch Ueberproduction, sondern auch durch die Wettbewerbung des Chilealpeters niedergehalten werden. Aber zum Glück steht die Sache nicht so, daß kein genügender Abzug für jene Producte gefunden werden könnte; gerade so wie eine unbegrenzte Menge von Theer als Brennmaterial verwerthet werden kann, und zwar in den Gasfabriken und Kokereien selbst, kann andererseits die Landwirthschaft factisch jede ihr von der Industrie zu bietende Menge Ammoniak aufnehmen; wenn nur der Preis niedrig genug ist. Dies scheint in der That die einzige Möglichkeit zu sein, eine viel größere Bevölkerung durch die Bodenerzeugnisse zu ernähren, als jetzt. Aber natürlich wird der pecuniäre Gewinn der Gasfabriken und Kokereien an Theer und Ammoniak erheblich vermindert, und Ersatz dafür anderswo gesucht werden müssen.

Die Einzelheiten der Condensationsapparate haben wir bereits im 2. Cap. (Bd. I, S. 85 u. f.) besprochen. Hier haben wir nur noch kurz der Verbesserungen zu gedenken,

Fig. 10.

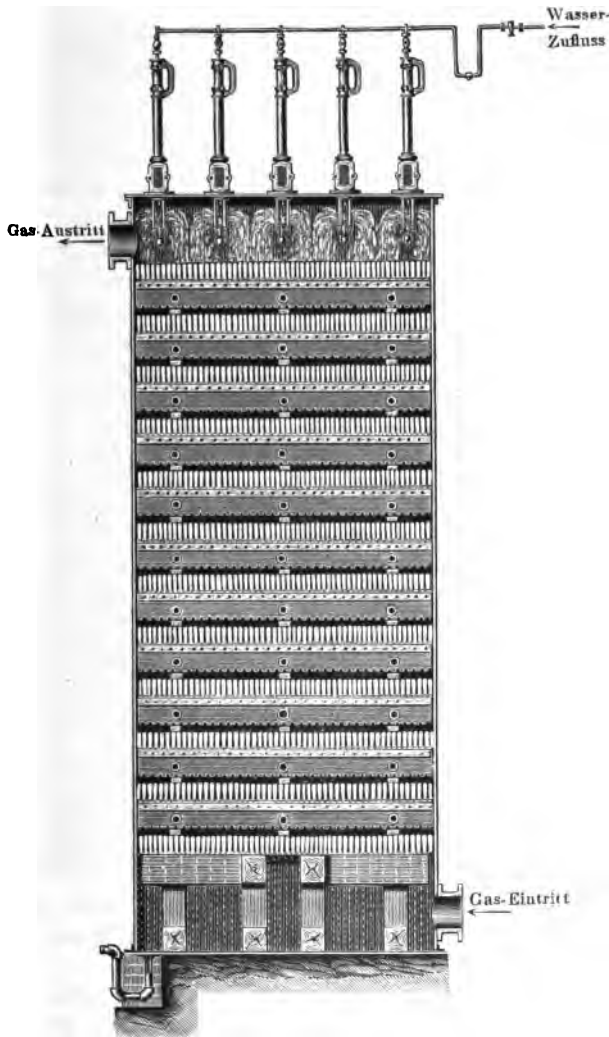


zu geben, welche eine vollständige Condensation besonders des Ammoniaks garantiren. Zschokke (D. R.-P.) ist es gelungen, eine Scrubereinlage (Horde) herzustellen, welche allen technischen Anforderungen durchaus entspricht. Dieselbe (Fig. 10) besteht aus einzelnen, unter sich verbundenen, abgerundeten, flachen Stäben, welche glattgehobelt, nach unten conisch und daselbst mit Zacken, sogen. Tropfnasen, versehen sind.

Zweifellos ist der einfachste und beste Apparat zur vollständigen Ausscheidung des Ammoniaks aus den Gasen ein hoher Scrubber mit großem Rauminhalte und großen, continuirlich mit Wasser benetzten Flächen. Die Absorptionsflächen müssen so eingebaut sein, daß der Druck im Apparate gleich Null ist und das Gas somit ohne Druck sämmtliche, von Wasser benetzten Flächen bestreichen und sein Ammoniak an diese abgeben kann. Damit auch alle Flächen von Gasen bestrichen werden können, müssen die Einlagen so beschaffen sein, daß sich das Gas beim Anstoßen an die Einlagen in möglichst viele kleine Theile spaltet und somit gezwungen wird, sich auf alle Theile der Wäschereinlagen zu vertheilen. Diesen Anforderungen entspricht der Zschokke'sche Scrubber in hohem Maße.

Fig. 11 zeigt die vollständige Armirung eines Scrubbers mit Bscholke's Patent-horden und Verieselungssystem. Der freie Durchlaß zwischen den hölzernen Hordenstäben beträgt etwa  $\frac{1}{3}$  der ganzen Scrubbergrundfläche; gegenüber den gewöhnlichen Einlagen aus gelochtem Blech bieten diese hölzernen Horden un-

Fig. 11.

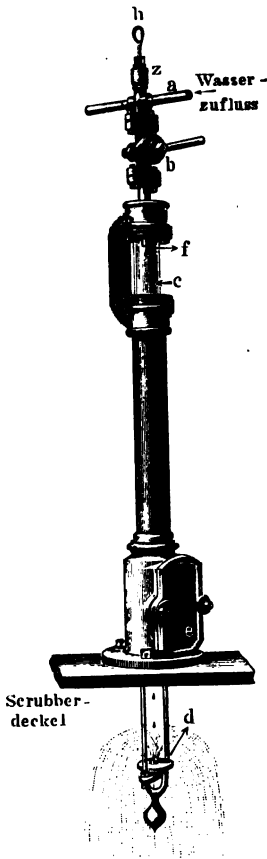


gefähr die 9- bis 11fache Absorptionsfläche dar, woraus die größere Wirksamkeit ohne Weiteres erhellt.

Von besonderer Wichtigkeit für die Erzielung eines hochprocentigen Ammoniakwassers ist auch die Art des Verieselungssystems; auch diese Frage ist

von Zscholke in glücklicher Weise gelöst worden. Die von ihm gegebene Construction eines Tropfapparates wird durch Fig. 12 veranschaulicht. Der Wasserzufluß erfolgt bei *a* und kann durch Regulirhahn *b* auf jede beliebige Wassermenge eingestellt werden. Durch Schauglas *c* kann das Ablösen und Fallen eines jeden Tropfens beobachtet werden. *z* ist eine Stopfbüchse, durch welche der Draht *h* bis zur sichtbaren Tropfbüße *f* reicht, wodurch es ermöglicht wird, jede Verstopfung der Düse durch Niederstoßen des Drahtes *h* sofort zu beseitigen. Die Fallhöhe des tropfenweise zugeführten Wassers von Düse *f* bis auf den concaven Teller *d* beträgt 1 m; dadurch zerstäubt das Wasser in feinste Theilchen und beriefelt gleichmäßig und vollkommen die in den Scrubber eingebauten Forden. Um 1 qm Scrubberfläche zu beriefeln, sind vier bis fünf Stück solcher Tropfapparate erforderlich. Durch diese Construction ist es gelungen, das Wasser auf ein Minimum von drei bis vier Liter auf 100 cbm Gas einzuschränken und ein sehr hochgradiges Product an Ammoniakwasser zu erzielen. Durch die im unteren Theile des Apparates angebrachte Thür *e* kann der Teller *d* von Zeit zu Zeit herausgenommen und ohne Betriebsstörung gereinigt werden.

Fig. 12.



Die Wirkungsweise des Zscholke'schen Forden- und Beriefelungssystemes ergibt sich aus dem Umstande, daß beispielsweise Gas, welches früher bei Anwendung der Fleischer'schen Salostensfüllung noch immer 25 g Ammoniak in 100 cbm enthielt, nach Anwendung des Zscholke'schen Systemes nur noch 1 g auf 100 cbm zeigte; gegenüber der Füllung der Scrubber mit perforirten Blechen ist der Vortheil noch augenfälliger, nämlich 1 g Ammoniak gegenüber 60 bis 80 g in 100 cbm. Dabei steigt die Grädigkeit des erzielten Ammoniakwassers um 1 bis  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  B $\acute{e}$ . (in speciellen Fällen von 0,8 auf  $2,7^{\circ}$  und von 2,94 auf  $3,44^{\circ}$  B $\acute{e}$ ).

Um auch von der Aufstellung derartiger Apparate einen ungefähren Begriff zu geben, geben wir in Fig. 13 die Abbildung einer Scrubieranlage für 50 000 cbm Gas in 24 Stunden, welche auf der Kokereianlage der Firma Rud. Voering & Co. auf Halbergerhütte bei Brebach tabellos functionirt.

Natürlich finden zur Erhöhung der Ammoniakausbeute aus Koksogengasen auch die seither erwähnten, speciellen Verfahren Anwendung. P. Frauencron

und H. Straß (D. R.-P. Nr. 32 691) wollen heiße Koks-Ofengase durch ein Gemisch von Kohlen- oder Koksasche, wie sie bei metallurgischen Operationen

Fig. 13.



entsteht, mit Staubkohle und Kalk leiten, und dann in gewöhnlichen Condensationseinrichtungen verdichten.

#### 4. Ammoniak aus Hohofengasen.

Die allgemeinen Principien der Gewinnung von Ammoniak, gemeinschaftlich mit einer Art von Theer, aus Hohofen-Gichtgasen sind im 2. Capitel, Bb. I, S. 115 u. f., erwähnt worden und müssen wir zuvörderst hierauf verweisen, insbesondere auf das Gartscherrie-Verfahren. Hier führen wir

nur die Methoden an, welche mit Vernachlässigung des Theers ausschließlich auf die Gewinnung von Ammoniat aus Hohofen-Gichtgasen abzielen.

Swindells und Lancaster (Fr. Pat. Nr. 115 832 von 1876) glauben, daß man nicht nur das in den Hohofengasen schon vorhandene Ammoniat, sondern auch das durch die Zersetzung von Cyanverbindungen erhaltbare mittelst überhitzten Wasserdampfes gewinnen könne. Die mit diesem gemischten Gase leitet man durch glühenden Brennstoff, dann durch Kalkmilch, und zuletzt durch glühende, mit Ziegelbroden gefüllte Kammern, worauf das Ammoniat aus ihnen ausgewaschen wird.

Gavin Chapman (E. P. Nr. 5523, 1881) führt die Gichtgase durch eine mit durchlöcherter Scheiben gefüllte Kammer. Die Durchbrechungen einer Scheibe alterniren mit denen einer anderen, so daß jedes Loch einer vollen Stelle in einer anderen Scheibe entspricht. Diese Scheiben sitzen an einer sich drehenden horizontalen Welle und tauchen mit ihrem unteren Theile in ein Säure enthaltendes Gefäß. Der die Scheiben bedeckende Dedel taucht ebenfalls in die Säure, deren verdampfendes Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden muß. Ein anderes Patent desselben Erfinders (E. P. Nr. 6406, 1884) enthält einige Abänderungen hierzu.

G. Neilson (E. P. Nr. 440, 1882) stellt eine große Zahl thönerner oder aus anderem säurebeständigem Material gefertigter Platten mit Zwischenräumen in eine Kammer und berieft sie mit verdünnter Säure, während die Gichtgase dazwischen aufsteigen. Die Ammoniaklösung läuft am Boden ab.

John und James Abdie (E. P. Nr. 4758; 1882) fixiren das Ammoniat durch Mischung der Gichtgase mit schwefliger Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure im Gas- oder Dampfstrom und condensiren hierauf die gebildeten Ammoniaksalze. Ihr Verfahren ist von A. Wilson besprochen worden<sup>1)</sup>. Es zielte zuvörderst dahin ab, die Abkühlung des ungeheuren aus dem Hohofen strömenden Gasvolumens, welches 13 mal so groß wie das von derselben Menge Kohlen in einer Gasretorte ausgegebene ist, wegfällen zu lassen. Das Verfahren ist in der Hütte zu Coatbridge durchgeführt worden und ergiebt schwefelsaures Ammoniat von schönster Qualität. Es besteht in der Behandlung der Gichtgase mit schwefligsaurem Gas, welches man denselben an irgend einer passenden Stelle der Gasleitung beimengt. Hierdurch erfolgt die augenblickliche Bildung von schwefligsaurem Ammoniat, welches durch den Gasstrom fortgeführt wird. Dieser wird dann in einem Waschturme mit fortwährendem Zurückpumpen des Wassers gewaschen. Wenn man diese Behandlung auf Generatorgas anwenden will, dessen Temperatur weit höher als die von Hohofengas ist, so muß man die Waschtürme von außen durch Berieselung mit Wasser kühlen. Bei Gasen, deren Temperatur 260° nicht übersteigt, wird alles Wasser in dem Thurme selbst gebraucht und kommt als starke Lösung von Ammoniaksalzen heraus, deren specifisches Gewicht man auf 1,2 bis 1,25 steigern kann. Diese Flüssigkeit wird dann auf gewöhnlichem Wege durch Destillation auf schwefelsaures Ammoniat verwerthet; aber man kann sie für

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 458.

viele Zwecke ohne Weiteres, ohne Verwandlung in schwefelsaures Ammoniak, verwenden, z. B. im Ammoniakföhverfahren oder zur Fabrication von Salmiakgeist. Das hier erhaltene schweflige Ammoniak ist stets mit schwefelsaurem und thioschwefelsaurem Ammoniak gemischt; aber dies macht natürlich nichts aus, da die Destillation mit Kalk doch alles Ammoniak frei macht. Folgende Analyse einer Lösung vom specif. Gew. 1,075 zeigt die verschiedenen Salze:

Schwefelsaures Ammoniak . . .	25,7 g pro 1 Liter	enthaltend	6,6 g NH <sub>3</sub>
Schwefligsaures " . . . .	34,4 " " 1 " "	" "	10,1 " "
Thioschwefelsaures " . . . .	41,8 " " 1 " "	" "	9,6 " "
Alle Ammoniaksalze . . . . .	101,9 g pro 1 Liter	enthaltend	26,3 g NH <sub>3</sub> .

Eine andere Lauge ergab nach dem Eindampfen ein Salz in folgender Zusammensetzung (nach Tatlock):

Schwefelsaures Ammoniak . . . .	36,13 Proc.
Schwefligsaures " . . . .	19,75 "
Thioschwefelsaures " . . . .	33,10 "
Schwefelsaures Natron . . . . .	8,58 "
Freie Schwefelsäure <sup>1)</sup> . . . . .	Spur "
Unlösliches . . . . .	0,03 "
Organische Substanz . . . . .	2,11 "
	100,00 Proc.

Gesamt-Ammoniak 20,31 Proc., entspr. 78,85 schwefelsaurem Ammoniak.

Die schweflige Säure wird bei diesem Verfahren durch Verbrennung von Bitriolschiefer, Kohlenpyrit, gewöhnlichem Schwefelkies u. dgl. in einer Retorte mittelst eines eingepreßten Luftstromes erhalten.

Betreffend die Frage, ob ein auf diesem Wege behandeltes Gas Schwefelverbindungen mit sich führt, welche dasselbe für metallurgische oder andere Zwecke verunreinigen können, wird die folgende Untersuchung der Gasleitung in Abdie's Hütte hinter den Waschkürmen, wobei wie gewöhnlich mit Ueberfluß von schwefliger Säure gearbeitet wurde, von Interesse sein:

Schwefel pro Cubikfuß Gas	0,1 grain (= 0,006 g),
" " " " " " " "	Tonne verbrannter Kohle 1,85 Pfund (= 0,83 kg),
" " " " " " " "	in Procent der verbrannten Kohle 0,08 Proc.

Mithin beträgt der überschüssige Schwefel nur etwa ein Zehntel des ursprünglich in der Kohle enthaltenen.

Statt mit schwefliger Säure bringen R. Main und W. Galbraith (E. P. Nr. 10 448, 1884) Hohofen-Gichtgase oder Koksosengase zc. in Verbindung mit zerstäubter Salzsäure und verwandeln dann den Salmiak in Sulfat. Das Verfahren wird kaum so billig als das von Abdie arbeiten.

J. Dempsier (E. P. Nr. 11 250, 1884) bringt zwischen den Hohöfen und

<sup>1)</sup> Wie so kann freie Schwefelsäure in Gegenwart von schwefligsaurem und thioschwefelsaurem Salz existiren?

Fig. 14.

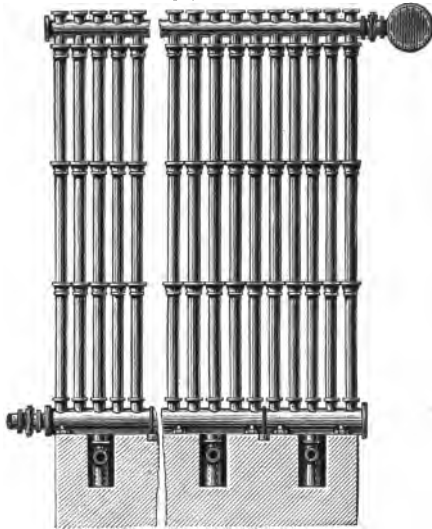
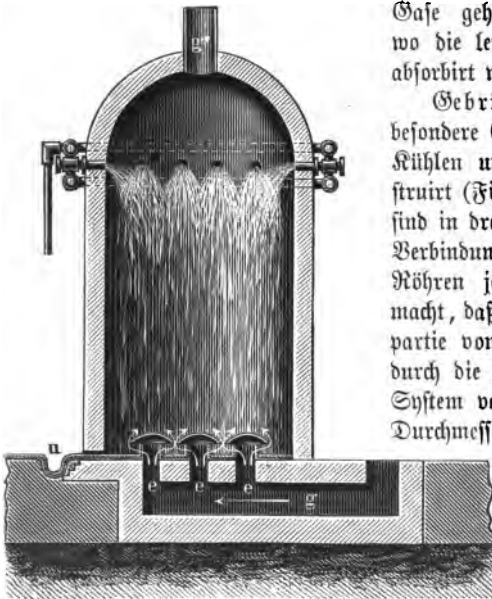


Fig. 15.



den Dampffesseln oder Winderhitzern, wo die Sichts gas e verbrennen sollen, eine gewöhnliche Ammoniakblase, mit den üblichen Schwefelsäureapparaten, „Staubfängern“ und „Condensatoren“ an. Die

Fig. 16.



Gase gehen dann in Waschapparate, wo die letzten Spuren von Ammoniak absorbiert werden.

Gebrüder Pörring <sup>1)</sup> haben eine besondere Einrichtung von Röhren zum Kühlen und Waschen der Gase construirt (Fig. 14 und 15). Die Röhren sind in drei Reihen angebracht, und die Verbindungen zwischen den einzelnen Röhren jeder Reihe sind der Art gemacht, daß die Gase durch eine Röhrenpartie von fünf Stück aufwärts, und durch die nächste abwärts gehen. Ein System von 450 Röhren von 30 cm Durchmesser und 3,5 m Länge giebt eine Gesamt-Luftkühlfläche von 1700 qm. Ein Injector kann vortheilhaft an mehreren Punkten eines solchen Systems angewendet werden.

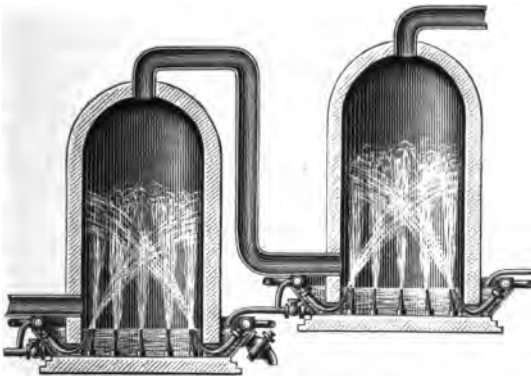
<sup>1)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 254, 260.



Wir wollen auch hier die von Young und Veilby construirten Washkammern zeigen, welche die Geschwindigkeit des Gasstromes vermindern und dadurch eine vollständige Abscheidung der theerigen Substanzen bewirken sollen (S. 61 ff.). Bei der in Fig. 16 verbeeldlichten Anordnung werden die Gase durch die Leitung *g* zugeführt und treten durch die mit Bleiglocken bedeckten Oeffnungen *ee* in die Kammer ein. Ein feinvertheilter Regen von Wasser oder Säure wird während des Durchstreichens der Gase unterhalten. Die gewaschenen Gase gehen bei *g'*, die Washflüssigkeit bei *u* fort.

Fig. 17 zeigt eine bessere Einrichtung, nämlich eine Reihe von in verschiedenem Niveau angelegten Kammern, in denen die Washflüssigkeit an dem dem Eintrittsende des Gases entgegengesetzten Ende eingeführt wird und ihrer Schwerkraft folgend durch die ganze Reihe herabrinnt, bis sie gesättigt ist. Mithin braucht man nicht die Flüssigkeit oben auf die Kammern zu heben

Fig. 17.



und sie dort zu zerstäuben. Die Größe der Kammern ist darauf berechnet, daß für je 100 cbm des in 24 Stunden hindurchgehenden Gases wenigstens 0,5 cbm Condensationsraum vorhanden ist. Große Kammern, in denen die abgekühlten Gase zur Ruhe kommen und die kleinen Theilchen von Theer sich dadurch gut absetzen können, scheinen am vortheilhaftesten zu sein.

F. R. Macay<sup>1)</sup> bringt die Gase zur Abscheidung des Theers und Gewinnung des Ammoniaks in scrubberartigen Gefäßen abwechselnd mit Wasser und Theeröl in innigste Berührung. Die Abkühlung der Gase vor dem Einleiten in die Absorptionsgefäße wird dadurch erreicht, daß dieselben die Hohlräume der sämmtlichen, mit Mantel versehenen Gefäße in entgegengesetzter Richtung wie der Gasstrom im Inneren passiren.

Neuere Patente auf diesem Gebiete sind:

Imray, E. P. Nr. 10 589, 1894; Coltnes Iron Co., E. P. Nr. 17 673, 1889.

<sup>1)</sup> E. P. Nr. 14 060, 1889; D. R.-P. Nr. 56 796; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 340.

Ausführlich besprochen wird die Gewinnung der Nebenproducte aus den Gasen der schottischen Hoehöfen in „Transaction of the Institution of Engineers and Shipbuilders in Scotland“<sup>1)</sup>, Heft 25, 1896. Die Mengen des dabei zu gewinnenden schwefelsauren Ammoniak's sind, da dessen Ausbeute sich annähernd gleichstellt derjenigen aus Carvès-Rohöfen (0,9 bis 1,36 kg aus 100 kg Kohle), keine geringfügigen. Nimmt man das Ausbringen an schwefelsaurem Ammoniak pro Tonne Kohle auf 11,3 kg und den jährlichen durchschnittlichen Kohlenverbrauch der schottischen Hoehöfen zu 2 500 000 Tonnen an, so beträgt die Production an schwefelsaurem Ammoniak für Schottland für ein Jahr 28 250 Tonnen. Wenn das Gleiche für die englischen und walisischen Hoehöfen nicht zutrifft, so kommt dies daher, weil dort alle mit Koks, die schottischen aber mit Splintkohle (Vd. I, S. 115) arbeiten.

### 5. Ammoniak aus Generatorgasen.

Wir haben schon früher die Gewinnung von Ammoniak aus Generatorgasen erwähnen müssen; z. B. in Verbindung mit dem Verfahren von Mond (S. 65) und von Abdie (S. 74), welches Wilson für anwendbar auf seine Gasgeneratoren hält. Augenscheinlich könnten die meisten der in der vorigen und der folgenden Classe beschriebenen Verfahren auch auf Gasgeneratoren angewendet werden, vorausgesetzt, daß das Ammoniak die Kosten bezahlt, und daß die Operation die Wirksamkeit des Generatorgases nicht zu sehr beeinträchtigt, was sie jedenfalls durch Abkühlung desselben thut. Wir wollen hier auch an das Verfahren von Fogarty (S. 16) erinnern, obwohl hierbei das ursprünglich in dem Generatorgase vorhandene Ammoniak nur eine unbedeutende Rolle spielt.

Interessant ist eine Schätzung Mond's über den jährlichen Verbrauch an Kohle als Brennmaterial in England; derselbe beträgt pro Jahr etwa 150 Mill. Tonnen. Angenommen, daß hiervon nur  $\frac{1}{10}$  nach dem von ihm (S. 65 ff.) beschriebenen Proceß verarbeitet würde, so würde dies eine Production an schwefelsaurem Ammoniak von rund 5 Mill. Tonnen bedeuten.

### 6. Ammoniak aus Rauchgasen.

Wir fassen hier die Versuche zur Gewinnung von Ammoniak aus anderen, als den bisher aufgezählten Quellen zusammen; besonders aus gewöhnlichen Rauchgasen, oder in Fällen, wo Rauchgase mit an Ammoniak reicheren Gasen gemischt sind, z. B. beim Verkohlen von Knochen in Töpfen. In solchen Fällen sind die bisher beschriebenen Methoden nicht wirksam genug, um die außerordentlich kleine Menge des Ammoniak's von dem ungeheuren Ueberschusse der verdünnenden Gase abzuscheiden, und dieses Problem ist auch bisher noch nicht genügend gelöst worden.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1896, S. 383; Wagner-Fischer's Jahresber. 1896, S. 133.

Fr. Lorenz (D. R.-P. Nr. 26 638 und 26 979 aus dem Jahre 1882) verwendet die Gase von Knochenverkohlungsöfen erst zur Dampferzeugung und läßt sie dann durch Regeneratoren gehen, um ihre meiste Wärme abzugeben. Hierauf werden sie mit heißem Wasserdampfe gemischt und in einen Kofsthurm geleitet; die kalt herauskommenden Gase werden zuerst wieder erhitzt, um sie von Neuem mit Dampf zu sättigen, indem man sie durch die Regeneratoren in umgekehrter Richtung wie die direct von den Defen kommenden Gase streichen läßt, und gehen dann in einen anderen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kofsthurm. (Die Idee, die Dfengase, welche eine äußerst geringe Menge Ammoniak enthalten, mit Wasserdampf oder Wasserstaub, der durch die Hitze der Gase verdampft wird, zu sättigen, um das Ammoniak in einem Kofsthurme leichter condensirbar zu machen, weil nur auf diesem Wege alle zerstreuten Molecüle von Ammoniak sogleich in genügende Berührung mit Wassermolecülen kommen, war dem „Erfinder“ von G. Lunge in einem ausführlichen, vom 29. Juni 1881 datirten Gutachten vorgeschlagen worden, und ist von dem „Erfinder“ ohne Lunge's Erlaubniß oder Kenntniß in seinen Patenten verlorpert worden.)

H. Neumeyer (D. R.-P. Nr. 24 511) empfiehlt heiße Schwefelsäure zur Absorption von Ammoniak aus Gasgemengen. Die Säure wird zerstäubt, indem man sie unter Druck aus Löchern in einer senkrechten, aus Hartblei bestehenden, Röhre ausströmen und gegen die Wandung einer äußeren Röhre ausströmen läßt, während die ammoniakhaltigen Gase durch den ringförmigen Raum zwischen den Röhren ziehen. Die sich am Boden ansammelnde Flüssigkeit wird durch eine Dampfsschlange erhitzt und durch eine Druckpumpe in den Zerstäuber zurückgepumpt. Auf diesem Wege erhält man eine heiße, concentrirte Lösung, aus der sich beim Erkalten schwefelsaures Ammoniak abscheidet.

H. Wellstein (D. R.-P. Nr. 28 762) wendet ebenfalls zerstäubte heiße Schwefelsäure an, welche gegen die Decke der Kammer spritzt, durch welche man die ammoniakhaltigen Gase streichen läßt; so oft sich eine gewisse Menge Flüssigkeit am Boden der Kammer angesammelt hat, geht sie durch ein sich selbstthätig öffnendes Ventil in einen Pulsometer, wo sie von außen erhitzt wird, wobei der erzeugte Dampf das Pulsometer zur Wirkung bringt und die saure Flüssigkeit wieder in das obere Reservoir zurückdrückt, bis sie genügend mit Ammoniak gesättigt ist.

Die Société anonyme Lorraine industrielle de Hussigny (E. P. Nr. 5898, 1884) will das Ammoniak aus Dfengasen durch Chlorkalium absorbiren. Die gebildete Mischung von Calciumcarbonat und Salmiak soll entweder als Düngemittel verwendet, oder aus ihr durch Erhitzen kohlen-saures Ammoniak für die Ammoniakfodafabrikation entwickelt werden.

Nach W. Forster <sup>1)</sup> enthielt der Ruß aus dem Kamine einer Steinkohlenfeuerung 11,55 Proc. Ammoniumsulfat neben 41,37 Proc. Kohlenstoff und verbrennlichen Substanzen, 8,93 Proc. Feuchtigkeit und 38,15 Proc. Asche.

<sup>1)</sup> „Ueber Eigenschaften und Gebrauch der Ammoniaksalze in der Landwirtschaft“; Chem.-Ztg. 1894, S. 5.

## Zweites Capitel.

### Die Zusammensetzung und Analyse des Ammoniakwassers und die Eigenschaften seiner Bestandtheile.

---

Wir haben im vorigen Capitel gesehen, daß man durch eine Verbindung von Kühl- und Waschprocessen aus ammoniakhaltigen Gasen eine wässrige Lösung von Ammoniaksalzen erhält, die man „Ammoniakwasser“ nennt. Wir betrachten hier nicht solche Flüssigkeiten, welche durch directe Wirkung von schwefliger Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure auf derartige Gase entstanden sind, sondern nur die mit Wasser allein erhaltenen. Eine der wichtigsten Quellen von Ammoniakwasser ist der Reinigungsproceß, welchem das Leuchtgas ausgesetzt wird, und daher nennt man es meist „Gaswasser“. Die von Koköfen und Hohöfen-Gichtgasen erhaltenen Lösungen leiten sich ebenfalls von der Steinkohle ab, und sind dem Gaswasser durchaus ähnlich, werden auch genau in derselben Weise behandelt, so daß wir sie in Zukunft stets mit in die Betrachtung des Gaswassers einschließen werden. Dies würde sich auch auf die Waschwässer von Generatorgasen beziehen, wenn diese im Großen erhalten würden. Selbst die aus gefaultem Harn oder durch die trockene Destillation von Knochen und anderen thierischen Abfällen erhaltenen Flüssigkeiten, welche freilich mit der von der Steinkohle her stammenden nicht identische Zusammensetzung haben, sind ihnen doch so ähnlich, daß bei ihrer Aufarbeitung dieselben Principien befolgt werden müssen.

#### Zusammensetzung des Ammoniakwassers.

Gewöhnliches Gaswasser enthält folgende Körper:

a) Bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig.

Kohlensaures Ammoniak (einfach, anderthalbfach, doppelt),  
Schwefelammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  
Ammoniumsulfhydrat,  $\text{NH}_4 \cdot \text{HS}$ ,  
Cyanammonium,  
Essigsaures Ammoniak (?),  
Freies Ammoniak <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Das Vorkommen von freiem Ammoniak im Gaswasser wird meist bezweifelt, ist aber von zwei kompetenten Beobachtern, Gerlach und Tieftrund, nachgewiesen worden (Wagner's Jahressb. 1877, S. 1065).

b) Nichtflüchtig bei gewöhnlicher Temperatur (fix).

Schwefelsaures Ammoniak,  
 Schwefligsaures „  
 Thiochwefelsaures (unterschwefligsaures) Ammoniak,  
 Thiohohlensaures Ammoniak,  
 Chlorammonium,  
 Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium),  
 Ferrocyanammonium,  
 Salze von organischen Basen, namentlich Pyridinkörpern,  
 Alkohole,  
 Phenole,  
 Andere Stoffe von theerigem oder empyrheumatischem (brenzlichem)  
 Charakter.

Die wichtigeren dieser Körper werden späterhin genauer beschrieben werden. Diejenigen der ersten Classe werden wir weiterhin schlechtweg als „flüchtig“ bezeichnen, in dem Sinne, daß sie durch bloßes längeres Kochen aus ihren Lösungen ausgetrieben werden, allerdings nicht unverändert, sondern zu einfacheren Verbindungen dissociirt; die der zweiten Classe nennen wir später „fix“, da sie durch bloßes Kochen nicht oder doch nur in Folge einer beginnenden Zersetzung zu sehr geringem Theile ausgetrieben werden können, so daß man das Ammoniak daraus durch Kalk in Freiheit setzen muß. Diese Unterscheidung ist für die Praxis sehr wichtig.

Das Verhältniß des Gesamt-Ammoniak zu dem fixen Ammoniak ist den Umständen nach verschieden. Fixes Ammoniak kommt natürlich reichlicher in den Wässern von der Hydraulik vor, wo die erste Condensation stattfindet, als in den Luftkühlern und Wäschern; es kann in den ersteren bis 50 Proc. des Gesamt-Ammoniak ausmachen, in den letzteren nur 1 bis 2 Proc. Auch durch die Zusammensetzung der Kohle wird dieses Verhältniß beeinflusst. So wird z. B. der Gehalt des Gaswassers an Salmiak wesentlich von dem Chlorgehalte der Kohle abhängen. Ferner wird der Gehalt an fixem Ammoniak beeinflusst durch die Temperatur der Gasretorten, durch die Temperatur, welcher das Gaswasser ausgesetzt war, durch den Zutritt der Luft, welche das Schwefelammonium zu Thio-sulfat oder noch höher oxydiren kann, und durch die allgemeine Methode des Waschens des Gases.

Dies ist namentlich von J. H. Cox betont worden<sup>1)</sup>, aus dessen Angaben Lunge die folgende Tabelle construirt und auf Grammgewicht reducirt hat, in der er jedoch nicht, wie Cox es thut, das Thio-sulfat (unterschwefligsaures Ammoniak) den „flüchtigen“ Salzen beizählte, da Lunge sich durch Versuche überzeugte, daß es sich beim Kochen der Lösung kaum mehr als Salmiak zersetzt.

<sup>1)</sup> Journ. of Gas-Lighting, Report of the Leeds Meeting, Oct. 6, 1883.  
 Lunge & Köhler, Steinkohlentheer. II.

I. Tabelle über die Eigenschaften und Zusammenetzung von acht Sorten Gaswasser von derselben Kohle, aber von verschiedenen Betriebsstellen entnommen.

	Aus der Hydraulik	Aus einem anderen Punkte der Hydraulik	Aus dem ersten Lustföhler	Aus dem zweiten Lustföhler	Aus dem dritten Lustföhler	Aus dem vierten Lustföhler	Aus dem ersten Wascher	Aus dem letzten Wascher
Farbe . . . . .	Trüb orange, an der Luft schwarz werdend	Wie das vorige	Farblos	Fast farblos	Braunroth von Theerblän	Dunkelbraun von Theerblän	Farblos	Farblos
Specif. Gew. bei 15,5° . . . . .	1,011	1,012	1,035	1,075	1,115	1,120	1,022	1,010
Lingen nach Destillationsprobe . . . . .	6,1	6,0	16,2	36,1	53,0	58,0	16,5	8,3
" Sättigungsprobe . . . . .	2,7	2,8	15,9	35,7	52,5	57,4	16,1	8,1
Schwefelammonium . . . . . g per l	5,20	6,29	34,71	71,43	112,93	120,60	22,74	17,43
= N H <sub>3</sub> . . . . .	2,60	3,14	17,36	35,71	116,00	60,30	11,37	8,71
Rohlenfaures Ammoniat . . . . .	8,05	7,29	48,34	116,00	173,28	173,28	64,46	24,14
= N H <sub>3</sub> . . . . .	2,75	1,16	17,14	41,14	61,48	61,48	22,86	8,57
Ethiochwefel. Ammoniat . . . . .	1,74	1,17	Spur	1,79	5,08	10,98	3,29	1,93
= N H <sub>3</sub> . . . . .	0,40	0,27	"	0,59	1,16	2,53	0,73	0,44
Schwefel. Ammoniat . . . . .	0,11	0,49	"	"	"	"	"	"
= N H <sub>3</sub> . . . . .	0,03	0,13	0,13	Spur	"	"	1,60	0,39
Rhodanammonium . . . . .	1,60	1,86	0,08	"	"	"	0,36	0,09
= N H <sub>3</sub> . . . . .	0,36	0,41	0,08	2,21	2,87	1,53	1,26	0,54
Satmiat . . . . .	22,17	20,79	1,70	0,71	0,91	0,48	0,40	0,17
= N H <sub>3</sub> . . . . .	7,04	6,60	0,54	0,59	1,79	5,36	"	"
Ferrocyanammonium . . . . .	"	Spur	0,07	0,14	0,43	1,29	"	"
Gesammt-Ammoniat . . . . . g per l	13,29	13,14	35,13	78,29	115,43	126,00	35,71	18,00
Proc.-Gehalt desselben an fixem N H <sub>3</sub>	59	56	1,8	1,85	2,2	3,4	4,2	4,0
Ammoniat ausgebrüht als Kilogr. Sulfat pro Cubimeter Gaswasser	50	50	133	298	440	479	132	68
Werth für Sulfatfabrication . . . . .	Sehr gering	Sehr gering	Sehr gut	Sehr gut	Ausgezeichnet	Ausgezeichnet	Sehr gut	Nicht ganz genügend stark

II. Tabelle über die Eigenschaften und Zusammenfegung von Gaswasser aus verschiedenen Kohlenforten und von verschiedenen Betriebesstellen.

	Condensiertes Gaswasser, durch den Wäscher gegangen	Dito, zu anderer Zeit	Dito, höherer Temperatur und Luft ausgefetzt	Aus der Hydraulik	Teilweis aus dem Kühler, theilweis aus Hydraulik	Aus dem „Standard“-Wäscher, von den Reinigern
Farbe	Gelb	Gelb	Gelborange	Trüb-gelb	Gelb	Farblos
Specif. Gew.	1,022	1,020	1,017	1,010	1,016	1,022
Ungeprobe, durch Destillation	10,00	8,25	6,90	5,60	6,60	10,00
" Sätturation	8,90	7,10	4,25	3,40	4,90	10,00
Schwefelammonium	13,70	17,37	9,00	8,23	3,14	16,86
N <sub>H</sub> <sub>4</sub> S	6,86	8,68	4,50	4,11	1,57	8,43
Kohlen-saur-es Ammoniat	29,00	16,51	11,43	—	24,17	36,29
N <sub>H</sub> <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>	10,29	5,87	40,50	2,76	8,57	12,87
N <sub>H</sub> <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> Ammoniat	2,79	2,60	3,37	—	2,49	Spur
N <sub>H</sub> <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> Ammoniat	0,64	0,60	0,75	0,50	0,59	—
Schwefel-saur-es Ammoniat	—	—	0,56	—	0,13	—
N <sub>H</sub> <sub>4</sub> S	—	—	0,15	0,09	0,86	—
Rhoda-nammonium	—	3,47	6,74	—	1,29	—
N <sub>H</sub> <sub>4</sub>	1,71	0,77	1,50	0,51	0,90	—
Salmiat	8,10	5,76	12,73	—	3,14	0,46
N <sub>H</sub> <sub>4</sub>	2,59	1,83	40,50	4,90	0,44	1,44
N <sub>H</sub> <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—
Nitro-cyanammonium	—	—	—	—	0,11	—
N <sub>H</sub> <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—
(Gesamt-Ammoniat)	21,43	17,86	15,00	12,29	14,29	21,43
Procentgehalt an freiem N <sub>H</sub> <sub>3</sub>	20	18,3	43	44	29	0,7
Ammoniat als Sulfat in Kilogr. per Cubtm. Gaswasser	81	67	56	46	54	82
Wertz des Gaswassers zur Sulfatfabrikation	Nicht gut	Gering	Sehr gering	Verarbeitung lohnt nicht	—	Sehr gut

\*

Nach Wanklyn <sup>1)</sup> kann unverdünntes Gaswasser aus den ersten Theilen der Condensation freies Ammoniak enthalten, weil dieses schneller als die anderen Bestandtheile absorbiert wird; aber beim Durchgange durch die Wascher wird genügend Kohlensäure aufgenommen, um alles freie Ammoniak in kohlensaures Salz zu verwandeln. Wenn dasselbe Gaswasser immer von Neuem zum Waschen gebraucht wird, so wird auch viel von dem Schwefelammonium in kohlensaures Salz verwandelt, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff.

Nach Auskunft einer der größten deutschen Ammoniakfabriken rechnet man dort, daß Gaswasser von englischen Kohlen 15 bis 20 Proc. des Gesamt-Ammoniak als „fixes“ enthält, während bei Gaswasser aus sächsischer Kohle das fixe Ammoniak zwei- oder dreimal so viel als das flüchtige ausmachen kann.

L. T. Wright <sup>2)</sup> giebt Analysen von unter verschiedenen Umständen gebildetem Gaswasser.

Folgende Tabelle von Gerlach zeigt die Zusammensetzung einiger Gaswässer, ist jedoch nur mit Vorsicht und nur zur Vergleichung der Daten unter einander zu brauchen, da z. B. auf das häufig in großen Mengen auftretende Rhodanammonium keine Rücksicht genommen ist.

Gehalt von 1 Liter Gaswasser in Grammen.

	Chemnitz	Andere sächsische Stadt	Bonn	Trier	Zürich
	Zwidauer Kohle	Zwidauer Kohle	Ruhrkohle	Saarkohle	Saarkohle
Ammoniak im Ganzen . . . .	12,09	9,40	18,12	15,23	3,47
Unterschweflig. Ammonium . .	1,036	1,628	5,032	2,072	0,296
Schwefelammonium . . . . .	0,340	0,646	6,222	3,468	1,428
Doppelt kohlenf. Ammonium . .	1,060	1,470	2,450	} 33,763	} 5,856
Einfach kohlenf. Ammonium . .	4,560	7,680	33,120		
Schwefelsaures Ammonium . .	0,462	0,858	1,320	} 4,922	} 1,926
Chlorammonium . . . . .	30,495	17,120	3,745		
Ammoniaksalze im Ganzen . .	37,943	29,402	51,889	43,225	9,506

Hieraus geht die ungemein große Verschiedenheit der Gaswässer, nicht nur im Gesamtgehalte an Ammoniak, sondern auch in der Vertheilung desselben auf die einzelnen Salze, deutlich hervor.

<sup>1)</sup> Gas Engineers' Chemical Manual. — <sup>2)</sup> Aus dem Journal of Gas-Lighting im Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 655.



Folgende Tabelle Verlach's faßt die Resultate seiner eigenen und anderer Analysen des Gesamtgehaltes verschiedener Gaswässer an Ammoniak zusammen:

Vergaste Kohle	g NH <sub>3</sub> in 100 com	Grade Baumé	Namen der Städte
<b>Deutsche Kohlen</b>			
Zwickauer Kohle . . . . .	1,209	1,6	Chemnitz
„ „ und böhmische Braunkohle	0,908	1,66	Leipzig
Zwickauer Kohle und Burgter Kohle . . .	0,944	1,5	Dresden
Burgter Steinkohle . . . . .	1,862	2,8	Freiberg
Ruhrkohle . . . . .	1,812	2,1	Bonn
„ . . . . .	1,292	1,75	Eupen
„ . . . . .	1,826	2,25	Köln
„ . . . . .	1,278	1,5	Dortmund
Saarkohle . . . . .	1,574	—	Augsburg
„ . . . . .	1,523	2,5	Trier
„ . . . . .	1,870	3,2	Zürich
„ . . . . .	1,435	3	München
Schlesische Steinkohle . . . . .	2,339	3	Berlin
„ „ . . . . .	1,290	—	Pest
„ „ u. böhmische Braun- kohle . . . . .	1,030	2	Prag
<b>Englische Kohle</b>			
Cannel-Kohle; Boghead . . . . .	2,881	3,75	Hamburg
Englische Kohle . . . . .	3,514	4	Stettin
„ „ . . . . .	2,659	3	Petersburg
„ „ . . . . .	2,244	3,3	Trief
„ „ . . . . .	2,142	3,5	Stralsund
Leverton Wallsend; Old Pelton Main . .	2,366	4	Altona
Englische Kohle . . . . .	2,407	4	Kopenhagen
New Pelton; Ravensworth . . . . .	1,785	2,75	Riga
Old Pelton Main . . . . .	1,727	3	Königsberg
Englische Kohle . . . . .	2,966	3	Stettin
Old Pelton Main; Leverton Wallsend . .	1,345	3	Danzig

Der englische Alkali-Report (1896, Nr. 33, S. 19 u. 20; 1897, Nr. 34, S. 32) giebt folgende Daten über den Gehalt des Gaswassers aus verschiedenen Quellen, welche sich in Procenten vom Rohmaterial verstehen:

	Ammoniakwasser aus englischen Gasfabriken									Aus einer Kohlen- destillation (Carbontier- works)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Spezifisches Gewicht . . . . .	1,020	1,024	—	1,026	1,019	1,025	1,025	—	1,033	1,020
Cyanide . . . . .	Spur	—	—	Spur	Spur	—	—	Spur	Spur	Spur
Ferrocyanid . . . . .	—	Spur	—	—	—	Spur	Spur	—	Spur	—
Chloride (als HCl ber.) . . . .	0,006	0,620	—	0,685	0,12	Spur	Spur	Spur	0,946	0,571
Ammoniak insgesamt . . . . .	1,827	2,630	1,84	2,476	1,382	1,593	1,550	1,316	2,745	1,418
"  fre . . . . .	0,110	0,395	1,28	0,490	0,120	0,100	0,100	0,116	0,600	0,238
"  frei . . . . .	1,717	2,235	1,56	1,986	1,262	1,493	1,450	1,200	2,145	1,130
Kohlensäure . . . . .	1,860	2,023	1,39	2,019	1,493	1,819	1,830	1,485	2,365	1,165
Schwefelwasserstoff . . . . .	0,6256	0,634	0,397	0,629	0,100	0,068	0,064	0,093	0,709	0,507
Schwefel (total) . . . . .	0,6330	0,6955	—	0,750	0,1366	—	—	—	0,8629	0,6084
Vertheilung des Schwefels in Procenten desselben:										
Als Sulfat . . . . .	4,14	0,59	—	0,43	4,03	—	—	—	0,81	3,07
"  Hydantid . . . . .	2,26	7,91	—	14,40	16,47	—	—	—	12,91	5,21
"  Thioisulfat . . . . .	0,55	5,66	—	6,24	10,83	—	—	—	8,94	4,11
"  Sulfid . . . . .	93,05	85,83	—	78,93	69,67	—	—	—	77,33	87,61

	Aus englischen Koksöfen			Aus Hoßöfen			Aus schottischer Schieferdefiltration		Aus der Ruochentoble-Defiltration
	1	2	3	1	2	3	1	2	
Specifices Gewicht . . . . .	1,030	1,017	1,010	1,005	1,010	1,009	1,016	1,008	1,027
Opande . . . . .	—	Spur	—	—	—	Spur	—	—	—
Ferrocyanid . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chloride (als HCl ber.) . . . .	0,0716	0,392	Spur	0,233	Spur	Spur	0,022	0,014	0,068
Ammoniak insgesammt . . . . .	1,542	1,613	0,364	0,162	0,385	0,329	0,980	0,233	1,755
"  für . . . . .	0,242	0,239	0,114	0,082	0,019	0,006	0,034	0,037	0,012
"  frei . . . . .	1,300	1,374	0,250	0,080	0,368	0,323	0,946	0,201	1,743
Roblenfäure . . . . .	2,315	1,170	0,418	0,116	0,755	0,708	0,480	0,396	3,015
Schwefelwasserstoff . . . . .	0,057	0,333	0,0017	—	—	—	0,047	0,0058	0,043
Schwefel (total) . . . . .	0,3754	0,372	0,1651	0,0021	0,0066	0,0039	0,0927	0,0565	0,0461
Vertheilung des Schwefels in Procenten desselben:									
Aus Sulfat . . . . .	6,47	6,64	37,93	42,86	30,30	38,46	4,53	24,25	12,37
"  Rhobanid . . . . .	7,04	8,42	16,84	—	—	—	—	—	—
"  Sulfat . . . . .	72,19	0,72	44,46	57,14	69,70	61,54	47,79	66,02	87,63
"  Sulfid . . . . .	14,30	84,22	0,97	—	—	—	47,68	0,973	0,0461

Es ist beachtenswerth, daß das Gaswasser aus den schottischen Hohöfen gar kein Schwefelammonium enthält, und nur unbedeutende Mengen von Schwefel als Sulfat und Thiosulfat. Von diesem „Sulfatschwefel“ kommt noch ein Theil auf Rechnung anderer Sulfate, als das des Ammoniaks.

Bei den Koksöfenwässern zeigt sich in Nr. 3, wo das Sulfid fast ganz gegen Sulfat und Thiosulfat verschwindet, der Einfluß der dort stattgehabten Einführung von wenig Luft in den Ofen. Nr. 1 (aus einem Simon-Carvès-Ofen stammend) enthält fast allen Schwefel als Thiosulfat; Nr. 2 (aus einem Semet-Solvay-Ofen) fast allen als Sulfid. Bei Nr. 1 beweist das hohe specifische Gewicht die Gegenwart von viel theeriger Substanz.

### Werthbestimmung des Ammoniakwassers.

In den Gasfabriken und Theerdestillationen geschieht die Werthbestimmung des Gaswassers häufig der Bequemlichkeit wegen, nur mit Hilfe des Aräometers, in Deutschland gewöhnlich des Baumé'schen, in England des Twaddell'schen. Diese Art der Werthbestimmung ist freilich etwas trügerisch, denn nicht nur erhöhen die Ammoniaksalze das specifische Gewicht des Wassers in ungleichem Grade, sondern das freie Ammoniak (das allerdings recht selten vorkommen wird) erniedrigt sogar dasselbe. Folgende Tabelle von Seidel <sup>1)</sup> erweist klar, wie wenig zuverlässig das Aräometer in dieser Beziehung ist; sie giebt nämlich den Ammoniakgehalt verschiedener Gaswässer, welche sich am Aräometer (bei 15° C.) als gleichwerthig erweisen:

Grade Baumé	2°	2,5°	3°	3,5°	4°	4,5°	5°	6°
Specif. Gew.	1,0138	1,0163	1,0208	1,0249	1,0280	1,0316	1,0352	1,0426
Procent NH <sub>3</sub>	1,16 1,42 1,50 1,77	1,30 1,43 1,63 1,77 1,98 2,18 2,65	1,63 1,76 1,90 2,10 2,38 2,45	1,87 2,00 2,24 2,40 2,72	2,55 2,72 2,90 3,40	2,79 2,85 3,06 3,40 3,53	3,67	3,74

Ähnliche Beobachtungen sind von L. F. Davis <sup>2)</sup> gemacht worden und die Tabellen von Cox, S. 82 f., bestätigen dies vollkommen.

<sup>1)</sup> Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung I, 194. — <sup>2)</sup> Chem. News 38, 193.

Entschieden vorzuziehen ist es daher, den Gehalt der Gaswässer durch eine chemische Probe zu bestimmen. Häufig begnügt man sich damit, dasjenige Ammoniak zu bestimmen, welches an leicht flüchtige Säuren gebunden ist, also auch beim Destilliren ohne Kalk fortgeht, und schon durch Titriren mit Schwefelsäure in der Kälte angezeigt wird. Man hat namentlich früher das an stärkere Säuren gebundene Ammoniak, also wesentlich schwefelsaures Ammoniak, Salmiak und Rhodanammonium, um so eher außer Betracht gelassen, als sein Betrag in vielen Gaswässern sehr gering ist.

Man operirt in Deutschland meist mit der gewöhnlichen Normalssäure, welche 0,049 g  $\text{SO}_4\text{H}_2$  im Cubitcentimeter enthält und somit 0,017 g  $\text{NH}_3$  anzeigt. Es ist zu empfehlen, ein bestimmtes Volum Gaswasser (etwa 20 ccm) erst mit Normalssäure zu übersättigen, wozu in den meisten Fällen 40 ccm Säure ausreichen werden, zu kochen, bis alle Kohlenäure und Schwefelwasserstoff ausgetrieben sind, dann erst Lackmustrinctur hinzuzusetzen und mit Normalnatronlauge oder Halbnormal-Ammoniak (welches sich besser als Normal-Ammoniak hält) zurückzutitriren.

Bei der directen Titrirung mit Säure ist Lackmustrinctur nicht gut zu verwenden, weil sie durch Schwefelwasserstoff entfärbt wird; man muß dann Lackmuspapier gebrauchen, was nach einiger Uebung ebenfalls schnell genug von statten geht. Als äußerst bequem und scharf kann Lunge als Indicator eine wässerige Lösung von Methylnorange (u. A. von Dr. Th. Schuchardt in Obörlitz zu beziehen) empfehlen, aber nur für wenig gefärbte Flüssigkeit; dieses wird weder durch  $\text{CO}_2$  noch durch  $\text{H}_2\text{S}$  afficirt, und gestattet es, in der Kälte mit größter Schnelligkeit und Sicherheit zu arbeiten.

In England wird gewöhnlich (z. B. auch in Cox's Tabellen, S. 82 f.) der Gehalt von Gaswasser in Unzen angegeben. Dies bedeutet die Zahl Unzen Schwefelsäurehydrat, welche zur Sättigung einer Gallone Gaswasser erforderlich ist, und die Probe wird wie folgt angestellt. Man macht eine Normalssäure aus  $16\frac{1}{2}$  Unzen concentrirter Schwefelsäure des Handels ( $66^\circ \text{Bé.}$ ), die man gleich 16 Unzen wirklichen Monohydrats,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , annimmt und verdünnt mit Wasser auf eine Gallone. Das specifische Gewicht der verdünnten Säure soll = 1,068 sein, wie gewöhnlich angegeben wird. Dies ist jedoch nutzlos ohne Temperaturangabe. Bei  $15^\circ$  wird eine obigen Anforderungen entsprechende Säure, die also 10 Gewichtsprocent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten soll, das specif. Gew. 1,064 haben; aber selbstredend soll man sich überhaupt nicht auf das specifische Gewicht verlassen, sondern die Probesäure in gewöhnlicher Art mit reiner Soda einstellen <sup>1)</sup>.

Die Probe selbst wird in der Art gemacht, daß man 16 Flüssigkeitsunzen des zu untersuchenden Gaswassers abmißt und die Probesäure aus einer nach demselben Maße graduirten Bürette einlaufen läßt, bis Lackmuspapier den Neutralitätspunkt anzeigt. Die Zahl der verbrauchten Unzen von Säure zeigt die Zahl Unzen von Schwefelsäurehydrat an, welche jede Gallone (= 160 Unzen)

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber jedes analytische Handbuch; auch Lunge's „Taschenbuch der Sodafabrikation“, S. 175.

des Gaswassers verbrauchen wird. Man nimmt gewöhnlich an, daß jeder Grad des Twadell'schen Aräometers (= 0,005 über 1 hinaus) sehr nahezu zwei Unzen Schwefelsäure entspricht, z. B. Gaswasser von 4° Tw. (= 1,020) soll acht Unzen Schwefelsäure sättigen. Dies ist jedoch ganz unrichtig, wie man aus der Tabelle von Coz sieht. Nichts ist daher verwerflicher als der öfters in England vorkommende Brauch, die Twadell-Grade einfach zu verdoppeln und dies „Unzen per Gallone“ zu nennen. Meist ist dies zum Vortheil des Käufers, da fast immer jene Zahl weit unterhalb des wirklichen Werthes des Gaswassers stehen wird.

Die eben beschriebene Probe nennt man die „Saturationsprobe“; sie zeigt nur das flüchtige Ammoniak an, und zwar ist bei richtig gestellter Probe-säure jede davon gebrauchte Unze = 0,3469 Unzen  $\text{NH}_3$  per Gallone oder = 0,217 Gewichtstheile  $\text{NH}_3$  pro 100 Volumtheile des Gaswassers (= 2,17 g  $\text{NH}_3$  pro Liter).

Rublauch<sup>1)</sup> hat für kleinere Fabriken, die ohne Chemiker arbeiten, ein einfaches Prüfungsverfahren ausgearbeitet und einen sogenannten „Ammoniak-prober“<sup>2)</sup> zusammengestellt, mit dem folgendermaßen verfahren wird: 100 ccm des zu untersuchenden Gaswassers werden in einer Flasche auf 500 ccm verdünnt, nachdem vorher einige Stückchen gebrannten Kalks zugefügt worden sind. Man schüttelt gut durch, läßt etwa eine Stunde stehen und filtrirt 50 ccm in ein Becherglas. Aus einem graduirten Cylinder wird Säure zugetropft, bis zur Rothfärbung von Rosolsäure als Indicator. War der Cylinder vor der Arbeit bis zur oberen Marke angefüllt, so lassen sich nach der Titration an demselben die Procente Ammoniak, welche das Gaswasser enthielt, direct ablesen. Die Methode ist bis auf 0,1 bis 0,2 Proc. genau; berücksichtigt ist dabei, daß in den angewandten 50 ccm verdünnten Gaswassers so viel Kalk gelöst ist, als 7,4 ccm halbnormaler Säure entspricht.

Versuche von Lubberger<sup>3)</sup> ergeben aber, daß diese Constante für jedes Gaswasser eine andere ist. Er änderte daher das Verfahren ab, wie folgt: Man destillirt 10 ccm Gaswasser mit Kalk unter Vorlage von 30 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normalsäure und titrirt mit  $\frac{1}{2}$ -Normallauge zurück. Dann verdünnt man 10 ccm vom gleichen Gaswasser mit destillirtem Wasser auf 200 bis 300 ccm, färbt mit einigen Tropfen Methylorange gelb und giebt aus einer Bürette so lange  $\frac{1}{2}$ -Normalsäure zu (Schwefelsäure oder Salzsäure, Oxalsäure ist nicht brauchbar), bis die Farbe in Roth umschlägt. Aufkochen ist nicht erforderlich. Die Differenz zwischen dem Säureverbrauch bei der ersten und zweiten Bestimmung ergibt die Anzahl Cubiccentimeter  $\frac{1}{2}$ -Normalsäure, die dem fixen Ammoniak entsprechen. Man macht etwa acht derartige Bestimmungen mit Gaswasser von verschiedenen Tagen und Wochen, nimmt das Mittel aus den Differenzzahlen und zählt es zu dem Säureverbrauch beim directen Titriren zu, da sich gezeigt hat, daß der Gehalt an fixem Ammoniak nahezu gleich bleibt. Bei Verwendung von 10 ccm Gaswasser entspricht dann je 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-

<sup>1)</sup> Vergl. Arnold, Ammoniak und Ammoniakpräparate, Berlin 1888, S. 29.

— <sup>2)</sup> Zu beziehen durch Leybold's Nachfolger, Köln. — <sup>3)</sup> Journ. f. Gasbel. 42, 1; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 109.

säure 0,85 g Ammoniak im Liter. Zweckmäßig füllt man die Bürette jedesmal bis zur Nullmarke auf und legt sich eine Tabelle an, in die man die Zahlen der verbrauchten Cubiccentimeter Säure (Stand der Säure in der Bürette) und den dazu gehörigen Ammoniakgehalt neben einander einträgt.

Wenn man sämmtliches vorhandene, auch das an starke Säuren gebundene, Ammoniak bestimmen will, so destillirt man das Gaswasser mit einem Alkali, oder Kalk, Baryt oder Magnesia, und fängt die Dämpfe entweder in Wasser, oder besser gleich in titrirter Schwefelsäure auf, worauf man die ungesättigt gebliebene Säure mit einem Normalalkali zurücktitrirt. Von Manchen wird Kalk, Baryt oder Magnesia vorgezogen, in der Annahme, daß dieselben nicht, wie die Alkalien, eine Spaltung von Amiden hervorrufen und dadurch den Ammoniakgehalt zu hoch erscheinen lassen. Lunge<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß Kalk, Magnesia und Natron im Ueberschusse alle gleich vollständig das Ammoniak aus Salmiak (mithin jedenfalls das „fixe“ Ammoniak überhaupt) freimachen; aber die Destillation sollte nicht unter drei Stunden dauern, sonst wird das Ammoniak nicht vollständig ausgetrieben. Es ist daher bei der Analyse von Ammoniaksalzen gleichgültig, welche von den drei Basen angewendet wird, und Natronlauge aus Rücksichten der Einfachheit und Leichtigkeit am empfehlenswerthesten. Die zusammengesetzten Ammoniate und anderen organischen Basen verhalten sich ganz wie Ammoniak; sie werden durch Kalk und Magnesia ebenso gut wie durch Soda frei gemacht, und es ist daher kein Vortheil, die ersteren anzuwenden. Wenn man Kalk oder Natron drei Stunden lang mit überschüssigem Salmiak destillirt, so machen sie ihr volles Aequivalent Ammoniak frei, aber Magnesia giebt bei drei bis fünf Stunden langer Destillation nur 85 Proc. der theoretischen Menge von Ammoniak; vielleicht in Folge der Bildung eines schwer zersehbaren Drychlorids. Daher muß man Magnesia stets im Ueberschusse anwenden. Im Großen behandelt übrigens der Fabrikant sein Gaswasser nie mit Magnesia, sondern stets mit Kalk, und daher zeigt auch bei der Analyse der Kalk die zu erwartende Ausbeute sicherer an.

Berthelot und André<sup>2)</sup> zeigen, daß gewisse Ammoniaksalze, speciell phosphorsaure Ammoniakmagnesia, durch Magnesia selbst bei mehrstündigem Kochen gar nicht, durch Kalk nur theilweise, durch Natron dagegen vollständig zerlegt werden, außer in dem Falle, wenn das Salz vorher schon der Wirkung der Magnesia ausgesetzt gewesen ist, wo dann die Wirkung der Soda unvollständig ist, augenscheinlich, weil sich dann sehr schwer zersehbare Doppelsalze, z. B. von  $MgCl_2$  und  $NH_4Cl$ , bilden.

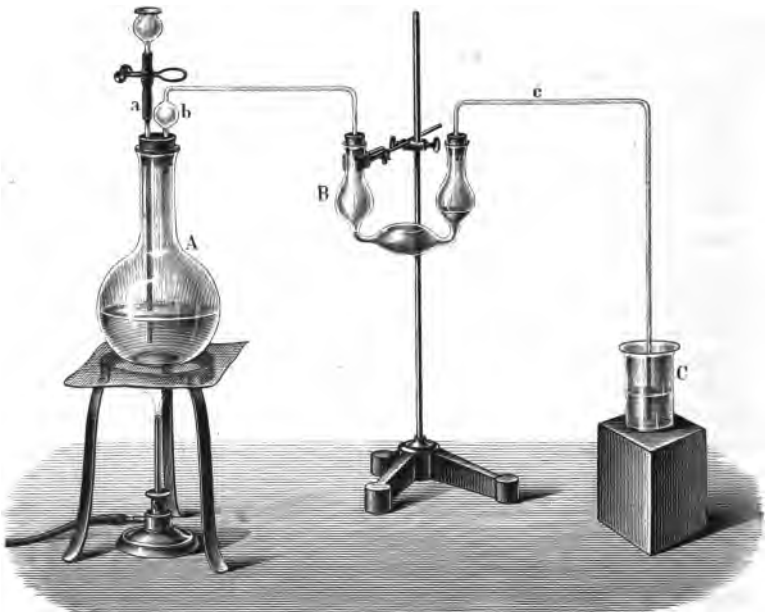
Zur Ausführung der Arbeit kann man sich zweckmäßig des Apparates Fig. 18 (a. f. S.) bedienen. A bedeutet einen Kochkolben, auf dessen Halse eine mit Quetschhahn abgeschlossene Trichterröhre a zum Einlaufen der Natronlauge nach Zusammenstellen des Apparates sitzt; ferner noch das mit kugelförmiger Erweiterung versehene und unten schief abgeschnittene Gasrohr b, welches in die Vorlage B mündet. Letztere ist noch mit dem Sicherheitsrohre c verbunden, welches

<sup>1)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 251, 36. — <sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. 47, 835.

in das Bechergläschen *C* taucht, um ein Verspritzen von Normalsäure zu verhüten.

Zuweilen läßt man das Trichterrohr *a* und selbst das U-Rohr *B* fort und begnügt sich mit einem offenen Kolben als Vorlage. Der Kolben *A* hält dann etwa 400 ccm; er wird mit 25 ccm Gaswasser beschickt, wozu man 50 bis 150 ccm Wasser und etwa 50 ccm Kaltmilch setzt; der Kork wird geschwind aufgesetzt und die Verbindung mit der, schon mit sehr verdünnter Normalsäure gefüllten Vorlage hergestellt. Die Flüssigkeit in *A* wird allmählig bis zum Kochen erwärmt, und dies erst mit einer kleinen Flamme fortgesetzt, darauf aber eine größere Hitze gegeben; die Vorlage braucht man nicht abzukühlen.

Fig. 18.



Man destillirt zuweilen nur eine Stunde, aber es ist besser, drei Stunden zu arbeiten.

Jedenfalls muß man sich am Schlusse der Operation von der völligen Austreibung des Ammoniaks überzeugen, indem man zuletzt ein befeuchtetes Stück Curcumapapier oder anderes Reagenpapier in dem Destillationskolben über der Flüssigkeit aufhängt. Wenn dieses die geringste Spur von alkalischer Reaction giebt, muß man einen neuen Versuch machen.

M. Stein und N. Schwarz<sup>1)</sup> haben einen Apparat construirt, welcher das Emporschleudern von Lauge bei der Destillation verhüten soll. Die im Kolben *A* (Fig. 19) entwickelten Dämpfe gelangen in dem Auffaße *B* durch die

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 318.



seitlichen Löcher des eingesetzten Glasrohres zum Kühler C. Der seitliche Ansatz *f* der zur Aufnahme der vorgelegten Säure bestimmten Flasche D ist mit Glasperlen gefüllt, welche mit Normalsäure befeuchtet werden, um ein Entweichen von Ammoniak zu verhindern.

Zum Austreiben des Ammoniaks aus seinen Verbindungen empfiehlt J. W. Milne<sup>1)</sup> die Methode der Destillation mit Magnesia, welche den großen Vortheil besitzen soll, daß man beinahe bis zur Trodne verdampfen kann, ohne befürchten zu müssen, Verluste durch Versprizen zu haben. Ein weithalsiger Kolben von ca. 250 ccm Inhalt wird mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossen, dessen eine Oeffnung einen Tropftrichter aufzunehmen bestimmt ist, während die andere mit einem ziemlich weiten Glasrohre versehen ist. Letzteres steht in Verbindung mit einem Kühler und einer Vorlage, welche mit überschüssiger, titrirter Schwefelsäure beschickt wird. In den Kolben bringt man die zu untersuchende Substanz, 2 g Magnesia und etwa (bei Salzen) 60 ccm Wasser, erhitzt zum mäßigen Sieden und verdampft beinahe zur Trodne. Alsdann läßt man aus dem Scheidetrichter etwa 10 ccm Wasser hinzuließen und setzt das Sieden weiter fort. Nachdem diese Operation zweibis dreimal wiederholt worden ist, saugt man mittelst eines Aspirators Luft durch den Apparat und titrirt den Ueberschuß der Schwefelsäure.

E. Henry<sup>2)</sup> hält es für nöthig, solchen Gaswässern, welche größere Mengen Sulfüre oder Cyanüre enthalten, vor der Destillation etwas basisches Bleiacetat zuzusetzen, um zu verhindern, daß beim Kochen aus denselben Wasserstoffsäuren frei werden und in die Vorlage mit übergehen.

Mehrfach ist auch die azotometrische Bestimmung des Gesammtammoniaks im Gaswasser als zuverlässig empfohlen worden. Aus einer Reihe von Controlversuchen, welche Donath und Pollat<sup>3)</sup> ausgeführt haben, ergibt sich indessen, daß diese Methode im vorliegenden Falle nicht anwendbar ist, da stets zu hohe Werthe gefunden werden. Es ist dies unzweifelhaft zurückzuführen auf die Einwirkung der bromirten Lauge auf Rhodan- und möglicher Weise auch noch andere, im Gaswasser enthaltene Verbindungen, von denen besonders die erstere eine sehr weitgehende Zersetzung erleiden, wobei der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird. In ganz ähnlicher Weise werden jedenfalls



Fig. 19.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 423. — <sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] 9, 1018. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 555.

auch die Cyan- und Ferrocyanverbindungen in Mitleidenschaft gezogen, worüber die Genannten weitere Mittheilungen in Aussicht stellen.

S. Dyson <sup>1)</sup> schlägt folgendes Verfahren zu einer vollständigen Analyse von Gaswasser vor, wobei er jedoch auf organische Basen und andere schwer bestimmbar Körper keine Rücksicht nimmt.

a) Bestimmung des Gesamt-Ammoniaks. Man kocht 25 ccm des Gaswassers mit Magnesia, fängt das Ammoniak in 50 ccm Normal-schwefelsäure auf, und titrirt mit Normalnatron zurück. Man erhalte z. B. 2,045 Proc.  $\text{NH}_3$ . (Dyson zieht Magnesia dem Kalk vor, weil bei einem Controlversuch, wo er mit Kalk beinahe bis zur Trockniß destillirte, statt Obigem: 2,152 Proc.  $\text{NH}_3$  erhalten wurden, was er, jedenfalls mit Recht, der Wirkung des Kaltes auf stickstoffhaltige organische Körper zuschreibt. Diese Wirkung des Kaltes läßt sich vermeiden durch Anwendung einer dünneren Kalkmilch, mit der man nicht bis zur Trockniß abdampft. Bei Anwendung von Magnesia darf man nicht vergessen, daß ihre Wirkung weniger energisch und langsamer als die von Kalk ist; vergl. S. 91.)

b) Bestimmung des Gesamtschwefels. Man läßt 25 ccm des Gaswassers tropfenweise aus einer Birrette in Wasser fallen, das mit Salzsäure angesäuert ist und einen Ueberschuß von Brom enthält. Diesen Ueberschuß dampft man ab, filtrirt die Lösung von dem Niederschlage, welcher wesentlich aus Tribromphenol zu bestehen scheint, und schlägt den Schwefel als Baryumsulfat nieder. Man erhalte z. B. 0,3915 Proc. S.

c) Bestimmung des Sulfids. Zu 25 ccm des Gaswassers setzt man Zinkulfat und Salmiak; der Niederschlag wird abfiltrirt und gut ausgewaschen. Man durchlöchert das Filter und spült den Niederschlag in kleinen Portionen allmählig in mit Salzsäure und überschüssigem Brom versetztes Wasser. Wenn der ganze Niederschlag hineingspült ist, erhitzt man die Lösung zur Vertreibung des Broms, filtrirt und füllt mit Chlorbaryum. Man erhalte z. B. 0,190 Proc. S = 0,303  $\text{NH}_4$ . HS.

d) Bestimmung der Kohlensäure. Man setzt zu 25 ccm des Gaswassers eine ammoniakalische Lösung von Chlorcalcium, filtrirt den Niederschlag von Calciumcarbonat ab, löst ihn in 50 ccm Normalsalzsäure auf und titrirt mit Normalnatron zurück. Man erhalte z. B. 1,795 Proc.  $\text{CO}_2$  = 3,916  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ .

e) Bestimmung des Chlors. Man verdampft 50 ccm auf dem Wasserbade zur Trockniß <sup>2)</sup>, setzt Wasser zu und filtrirt die theerigen Substanzen ab. Zu dem Filtrate setzt man ein Gemisch von gleichen Theilen einer Lösung von Kupfervitriol und Eisenvitriol, um das Rhodan zu fällen, und filtrirt von Neuem. Nun setzt man zu dem Filtrate Salpetersäure und Silbernitrat und kocht die Lösung, läßt den Niederschlag sich absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter. Ehe man das Chlor Silber aufs Filter bringt,

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 229. — <sup>2)</sup> Hierbei könnte etwas Salmiak fortgehen!

erwärmt man es mehrere Male mit Salpetersäure, um das von der Zersetzung des thioschwefelsauren Silbers herrührende Schwefelsilber aufzulösen <sup>1)</sup>, filtrirt dann das Chlor Silber ab und wägt. Wir erhalten z. B. 0,944 Cl = 1,423 N H<sub>4</sub> Cl.

f) Bestimmung des Rhodans. Diese ist nicht ganz leicht; am besten verfährt man wie folgt. Man verdampft 50 ccm des Gaswassers zur Trod- niß und erhitzt den Rückstand drei oder vier Stunden auf 100°, um später einen weniger feinpulverigen Rhodanniederschlag zu erhalten. Dann digerirt man den Rückstand mit starkem Weingeist, spült ihn auf ein Filter und wäscht ihn mit Weingeist aus. Das alkoholische Filtrat verdampft man zur Trod- niß, setzt Wasser zu und filtrirt die unlösliche organische Substanz ab. So erhält man eine Lösung von Rhodanammonium, die fast ganz frei von anderen Ammoniaksalzen (besonders dem thioschwefelsauren) und von organischer Sub- stanz ist. Diese Lösung versetzt man nun mit Kupfersulfat und schwefliger Säure (welche als Reductionsmittel dem Eisenvitriol vorzuziehen ist), erwärmt gelinde, nicht bis zum Kochen, läßt das Kupferrhodantr., Cu CNS, sich absetzen und filtrirt ab. Darauf spült man es in einen Kolben, löst es in Salpetersäure auf, kocht die Lösung längere Zeit und schlägt das Kupfer durch Natronlauge als Dryd nieder. Das Gewicht des Cu O, multiplicirt mit 0,96, giebt den Betrag von N H<sub>4</sub> CNS an, von dem wir z. B. 0,180 erhalten. (Die volu- metrische Methode von Siddle und Barnes, Journ. Chem. Soc. Ind. 1883, p. 122, zeigte sich unbrauchbar für Gaswasser.)

g) Bestimmung der Schwefelsäure. Man verdampft 250 ccm zur Trod- niß, setzt Wasser zu, filtrirt die organische Substanz ab, kocht die Lösung mit Salzsäure, setzt ein wenig Zinnoxid zu, filtrirt und schlägt das Sulfat durch Chlorbaryum nieder. Man findet z. B. 0,019 Proc. (N H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S O<sub>4</sub>.

h) Bestimmung der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure). Dies kann nicht auf directem Wege geschehen; man muß es indirect thun, indem man von dem Gesamtschwefel den als Schwefelsäure, Rhodan und Sulfid gefundenen abzieht. Bei unserem Beispiele hatten wir:

Gesamtschwefel . . . . .		0,3915
Schwefel als Sulfid . . . . .	0,1900	
"    "    Rhodansalz . . . . .	0,0757	
"    "    Sulfat . . . . .	0,0046	0,2703
Bleibt Schwefel als Thioisulfat . . . . .		0,1212
= 0,280 Proc. (N H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .		

i) Ferrocyanammonium. Man dampft 250 ccm zur Trod- niß, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt die Lösung und setzt Eisenchlorid zu dem Filtrate, filtrirt das Berlinerblau ab, wäscht und zersetzt es durch Natronlauge. Das erhaltene Eisenoxyd wird abfiltrirt und gewaschen, von verdünnter Schwefel- säure gelöst, reducirt und mit  $\frac{1}{100}$ -Normalchamäleon titrirt. Das Eisen,

<sup>1)</sup> Hierbei kann leicht auch etwas Chlor Silber in Lösung gehen!

× 5,07 giebt den Betrag von  $(\text{NH}_4)_4\text{FeCy}_6$ ; in unserem Beispiele 0,0415 Proc.

Wir hatten also in einem Liter des analysirten Gaswassers in Gramm gefunden:

Gesammtammoniak . . . . .	20,45	
Gesamtschwefel . . . . .	3,92	
Ammoniumsulfid, $\text{NH}_4 \cdot \text{HS}$ . . . . .	3,03	= 1,01 $\text{NH}_3$
„ monocarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . . . . .	39,16	= 13,87 „
„ chlorid, $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	14,23	= 4,52 „
„ rhodanür, $\text{NH}_4\text{CNS}$ . . . . .	1,80	= 0,40 „
„ sulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	0,19	= 0,05 „
„ thiosulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . . . . .	2,80	= 0,64 „
„ ferrocyanür, $(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_6$ . . . . .	0,41	= 0,10 „
		<hr/>
		20,59 $\text{HN}_3$

Alkali Report 1896, p. 23 bemerkt, daß die Bestimmung des Thio- sulfats nach der bekannten Methode mit Jod durch die Gegenwart von Phenolen im Gaswasser sehr erschwert werde und man daher besser folgendermaßen verfährt: eine bestimmte Menge des Gaswassers läßt man in einen Ueberschuß von Zinksulfatlösung einfließen; man setzt genügend Essigsäure zu, um das meiste Zinkcarbonat zu lösen. Das Schwefelzink wird abfiltrirt und mit Wasser von 60 bis 80° gewaschen, hierauf das Filter durchbohrt und sein Inhalt in einen Ueberschuß von  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung mit Zusatz von 2 cem concentrirter Salzsäure hineingespült. Das letzte Schwefelzink vom Filter wird mit kalter, verdünnter Salzsäure nachgewaschen und dann in der Lösung der Jodüberschuß durch  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Man berechnet den Gehalt an Thiosulfat im Gaswasser aus der Differenz zwischen gefundenem Gesamtschwefel und dem als Sulfide, Sulfat und Rhodan gefundenen.

Die Bestimmung der Chloride erfolgt nach derselben Quelle besser folgendermaßen: 10 cem Gaswasser werden verdünnt und zur Austreibung der flüchtigen Verbindungen längere Zeit gekocht. Dann wird auf 100 cem aufgefüllt, 10 cem Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt und 20 Minuten unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Man fügt bis zur neutralen Reaction Potaschelösung hinzu, kocht wieder bis zum Verschwinden der braunrothen Färbung, kocht schließlich durch wenig Natriumbicarbonat und titrirt nach dem Erkalten mit normaler Silbernitratlösung.

In schwefelwasserstoffhaltigen Gaswässern kann die Bestimmung der Kohlensäure nach Chevalet<sup>1)</sup> in einem der gebräuchlichsten Kohlensäurebestimmungsapparate auf folgende Weise geschehen: Man beschickt das Kölbchen des Apparates mit Kupferchloridlösung, den Säurebehälter mit dem zu prüfenden Ammoniakwasser, das Trockenrohr mit Bimsstein, der mit concentrirter

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 1899, 4, 295; Chem.-Ztg. 1899, Rep., S. 322.

Schwefelsäure getränkt ist. Nach dem Wiegen des Apparates läßt man das Ammoniakwasser in die Kupferchloridlösung fließen, welche den Schwefelwasserstoff bindet, während die Kohlensäure durch das Trockenrohr entweicht. Nach Beendigung des Versuches, welche genau wie üblich geschieht, wird der Apparat zurückgewogen. Aus der Differenz beider Wägungen ergibt sich der gesuchte Kohlensäuregehalt.

Das Ammoniak in gebrauchter Gasreinigungsmasse wird nach S. C. Bell<sup>1)</sup> oft von verschiedenen Chemikern ganz abweichend angegeben, je nach den angewendeten Analysemethoden. Er selbst empfiehlt folgende, als analog der Art, in welcher die Masse im Großen verarbeitet wird. Bei an  $\text{NH}_3$  armer Masse erhitzt man 10 g im Wasserbade bis zur Trockniß, um die Feuchtigkeit zu bestimmen und das im Großen nicht leicht gewinnbare flüchtige Ammoniak auszutreiben. Dann wäscht man alles Ammoniaksalz mit kochendem Wasser aus und läßt sämtliche Waschwässer sich in einem Kolben sammeln, setzt Kalkmilch zu, kocht und fängt das  $\text{NH}_3$  in Schwefelsäure auf. In manchen Fällen ist so viel Rhodanammonium vorhanden, daß das Salz untauglich für Düngezwecke wird; Bell glaubt, daß das Rhodanür nicht durch Kalk, wohl aber durch Natron zersetzt wird, was freilich ganz irrig ist, da auch der Kalk das  $\text{NH}_3$  aus  $\text{NH}_4\text{CNS}$  austreibt. Wenn man nicht die Lösung, sondern die Masse selbst mit Kalk oder Natron kochen würde, so würde viel stickstoffhaltige Substanz zersetzt werden und Ammoniak abgeben, was das Resultat fälschen würde.

Arnold<sup>2)</sup> empfiehlt hierzu die azotometrische Methode; den Gesamtgehalt an Ammoniak in der Gasreinigungsmasse findet er, indem er 3 bis 4 g der Masse direct in den Apparat bringt. Zur Bestimmung des löslichen Ammoniak laugt er 50 g der Masse mit Wasser aus, bringt die filtrirte Lösung auf 200 bis 250 ccm und verwendet davon 10 ccm zur Analyse. Nach den erwähnten Mittheilungen von Donath und Pollak wird man bezweifeln müssen, mit diesem Verfahren zutreffende Resultate zu erhalten.

## Eigenschaften des Ammoniak und seiner technisch wichtigen Salze.

### Ammoniak, $\text{NH}_3$ .

Entsteht durch Vereinigung von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol. Ammoniak, und enthält in 100 Gew.-Thln.: 82,35 Thle. Stickstoff und 17,65 Thle. Wasserstoff.

Es ist ein farbloses Gas, von stechendem Geruche und scharf alkalischem Geschmack. Der Geruch des reinen Ammoniak ist viel weniger unangenehm, als der des gewöhnlichen, welcher durch einen, selbst nur spurenweisen Gehalt an organischen Basen, namentlich pyridinähnlichen Körpern, stark modificirt

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 110. — <sup>2)</sup> Ammoniak und Ammoniakpräparate, Berlin 1888, S. 102.

wird. Specifisches Gewicht des Gases = 0,5967 (Luft = 1); 1 Liter wiegt bei 0° und 0,76 m Druck 0,7635 g.

Dampfspannung <sup>1)</sup> bei	— 33,7° (Siedepunkt)	. . .	= 1	At.
"	" — 5°	"	= 4	"
"	" 0°	"	= 4,8	"
"	" + 10°	"	= 6,5	"
"	" + 20°	"	= 8,8	"

Durch Druck und Kälte läßt es sich zu einer sehr dünnen, farblosen und stark lichtbrechenden Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,6362 bei 0° verdichten, welche bei — 33,7° siedet und bei — 75° zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt.

Ältere Angaben<sup>2)</sup> über das specifische Gewicht des verflüssigten Ammoniaks stammen von Faraday, Andreeff und Foly. A. Lange<sup>3)</sup> hat neuerdings eine ausführliche Arbeit über flüssiges Ammoniak veröffentlicht und folgende Tabelle über das specifische Gewicht, die Volumenänderung und den mittleren Ausdehnungscoefficienten des flüssigen Ammoniaks bei verschiedenen Temperaturen aufgestellt:

Temp. ° C.	Specif. Gewicht	Volumen- änderung V° = 1	Mittlerer Ausdehnungs- coefficient	Temp. ° C.	Specif. Gewicht	Volumen- änderung V° = 1	Mittlerer Ausdehnungs- coefficient
— 50°	0,6954	0,9119	—	30°	0,5918	1,0715	0,00257
— 45	0,6895	0,9197	0,00171	35	0,5839	1,0860	0,00271
— 40	0,6835	0,9277	0,00174	40	0,5756	1,1015	0,00285
— 35	0,6775	0,9359	0,00177	45	0,5671	1,1180	0,00299
— 30	0,6715	0,9443	0,00180	50	0,5584	1,1355	0,00313
— 25	0,6654	0,9529	0,00182	55	0,5495	1,1540	0,00326
— 20	0,6593	0,9617	0,00185	60	0,5404	1,1735	0,00338
— 15	0,6532	0,9708	0,00189	65	0,5310	1,1942	0,00353
— 10	0,6469	0,9802	0,00194	70	0,5213	1,2164	0,00380
— 5	0,6405	0,9899	0,00198	75	0,5111	1,2407	0,00399
0	0,6341	1,0000	0,00204	80	0,5004	1,2673	0,00428
5	0,6275	1,0105	0,00210	85	0,4892	1,2963	0,00458
10	0,6207	1,0215	0,00217	90	0,4774	1,3281	0,00491
15	0,6138	1,0330	0,00225	95	0,4652	1,3631	0,00527
20	0,6067	1,0451	0,00234	100	0,4522	1,4021	0,00572
25	0,5993	1,0579	0,00245				

Die Ausdehnungscoefficienten sind bezogen auf die Volumina beim An- fange der Temperatursteigerung, das Volumen bei 0° ist gleich 1 gesetzt.

<sup>1)</sup> Bunjen, Pogg. Ann. 46, 95. — <sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Bd. I, Abthl. 2, S. 492. — <sup>3)</sup> Chem. Znd. 1898, S. 191.

Für die specifische Wärme des wasserfreien, flüssigen Ammoniak's ergaben die seitherigen Bestimmungen Werthe, welche zwischen 0,799 und 1,22876 liegen. (L'eau und Ennis<sup>1)</sup> haben dieselbe mit aller Sorgfalt aufs Neue bestimmt und den Mittelwerth 1,0206 bei + 10° gefunden, dessen wahrscheinlichster Fehler nur  $\pm \frac{1}{8}$  Proc. beträgt. Zur Berechnung der specifischen Wärme bei anderen Temperaturen dient die Interpolationsformel  $0,9834 + 0,003658 \cdot t$ .

Das Ammoniak ist nur schwierig brennbar; direct läßt es sich nicht entzünden, sondern nur im Gemische mit Sauerstoff. Es wird durch Electricität in seine Elemente zerlegt; nach Buff und Hofmann<sup>2)</sup> wirkt der Funken einer Elektricitätsmaschine nur sehr langsam und unvollständig; besser ein galvanisch glühender Draht (um so besser, je heißer); am besten der Funkenstrom eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates.

Ammoniak wird auch durch Hitze in seine Elemente gespalten, aber nur langsam, namentlich wenn es mit anderen Gasen gemischt ist. Die Bedingungen dieser Zersetzung sind von verschiedenen Chemikern studirt worden, besonders von Deville, und zuletzt von Ramsay und Young<sup>3)</sup>, deren Resultate hier genauer angeführt werden, da die Unbeständigkeit des Ammoniak's bei hohen Temperaturen ein wichtiges Moment für seine Gewinnung als Nebenproduct aus Koksöfen, Hohöfen zc. ist.

Unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur, des Materiales der Gefäße u. s. w. fand sich folgender Betrag von Zersetzung:

1. In einer mit Porzellanscherben gefüllten Porzellanröhre:

bei 500° . . . . .	1,575 Proc. zersetzt,
„ 520° . . . . .	2,53 „ „
„ 600° . . . . .	18,28 „ „
„ 620° . . . . .	25,58 „ „
„ 680° . . . . .	35,01 „ „
„ 690° . . . . .	47,71 „ „
„ 810—830° . . . . .	69,5 „ „

2. In einer mit Porzellanscherben gefüllten Eisenröhre:

bei 507—527° . . . . .	4,15 Proc. zersetzt,
„ 600° (sehr schneller Strom) . . . . .	21,36 „ „
„ 600° (viel langsamerer Strom) . . . . .	34,44 „ „
„ 628° . . . . .	65,43 „ „
„ 676—695° . . . . .	66,57 „ „
„ 730° . . . . .	93,38 „ „
„ 780° . . . . .	100 „ „

<sup>1)</sup> Journ. Frankl. Inst. Philad. 1898, p. 145, 189 u. 280; Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 1021. — <sup>2)</sup> Lieb. Ann. 113, 132. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 45, 88.

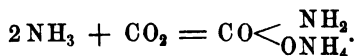
3. In einer gläsernen Verbrennungsröhre, in der Eisenröhre liegend:  
bei 780° . . . . . 0,24 Proc. zerfällt.
4. Dito, aber das Verbrennungsröhr mit Glascherben gefüllt:  
bei 780° . . . . . 1,72 Proc. zerfällt.
5. In einem mit geglühter Asbestpappe in Streifen gefüllten Glasröhre:  
bei 520° . . . . . 2,90 Proc. zerfällt,  
" 780° . . . . . 100 " "
6. In einer einfachen Eisenröhre, ohne Eisenoxyd:  
bei 780° . . . . . 100 Proc. zerfällt.
7. In einer theilweise oxydirten Eisenröhre, also unter Wasserbildung:  
bei 780° . . . . . 95 Proc. zerfällt.
8. In einer mehrere Eisendrahtstücke enthaltenden Glasröhre:  
bei 760° . . . . . 75 Proc. zerfällt.
9. In einer mehrere Kupferdrahtstücke enthaltenden Glasröhre:  
bei 760° . . . . . 2,0 Proc. zerfällt.
10. In einer mit aus Oxyd reducirtem Kupfer, also mit großer Oberflächenentwicklung gefüllten Glasröhre:  
bei 780° . . . . . 50,2 Proc. zerfällt.

Hieraus kann man folgern: 1. Unter den günstigsten Umständen, in Eisen- oder Porzellanröhren oder Asbest enthaltenden Glasröhren, fängt das Ammoniak ein wenig unter 500° an zu zerfallen. 2. In Berührung mit Glasflächen ist der Beginn der Zersetzungstemperatur viel höher. 3. Der Einfluß der Zeitdauer der Einwirkung ist sehr groß. 4. Die Beschaffenheit der Oberfläche des einschließenden Gefäßes übt einen enormen Einfluß auf den Betrag der Zersetzung aus. 5. Der Betrag der Zersetzung vergrößert sich mit der Vergrößerung der Oberfläche. — Die Zersetzung war nie absolut vollständig, gerade wie es Deville für die Zersetzung des Ammoniaks durch den elektrischen Funken gefunden hatte; wahrscheinlich weil eine geringe Wiedervereinigung von N und H stattfindet. Doch konnte man durch Erhitzen einer Mischung von trockenem Stickstoff und Wasserstoff eine solche Vereinigung nicht hervorbringen; bei feuchten Gasen bildete sich eine Spur Ammoniak, vermuthlich in Folge der Bildung von nascentem Wasserstoff aus Wasser und glühendem Eisen.

Mit glühender Kohle giebt das Ammoniak Cyanammonium und Wasserstoffgas:  $2\text{NH}_3 + \text{C} = \text{NH}_4\text{CN} + 2\text{H}$ . (Diese Bedingung ist in den Gasretorten vorhanden.) Lösungen von unterbromigsauren Alkalien entwickeln aus Ammoniak und seinen Salzen allen Stickstoff (hierauf beruht der von Knop zur Ammoniakbestimmung construirte Apparat, das Azotometer).



Mit wasserfreier Kohlensäure giebt trockenes Ammoniak carbaminsaures Ammoniak:



Bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht daneben auch Ammoniumcarbonat.

Chlor Silber, Chlorcalcium und einige andere Chlormetalle absorbiren das Ammoniak unter Bildung von Verbindungen, welche erst durch Erwärmung wieder getrennt werden. Ackerboden, besonders thonreicher, aber nicht reiner Kaolin, entzieht das Ammoniak und dessen Salze ihren wässerigen Lösungen sehr vollständig.

Das Ammoniak wird äußerst begierig von Wasser und Alkohol absorbirt. 1 g Wasser von 0° absorbirt nach Roscoe und Dittmar<sup>1)</sup> bei 0,76 m Druck 1146 cem NH<sub>3</sub> — Gas = 0,899 g NH<sub>3</sub>; bei 10° nur 0,679 g, bei 20° 0,526 g; bei 30° 0,403 g, bei 100° 0,074 g. (Genauere Tabellen über den Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Löslichkeit des Ammoniake in Wasser bei Roscoe und Dittmar a. a. O., und bei Sims, Ann. Chem. Pharm. 118, 345.)

Früher nahm man an, daß die Ammoniaklösungen ein dem Kali- und Natronhydrat analoges Ammoniumhydrat, NH<sub>4</sub>.OH, enthielten, aber obwohl das chemische Verhalten der Ammoniakflüssigkeit diese Annahme durchaus begünstigt, so wird doch die Existenz eines Ammoniumhydrates durch die thermochemischen und physikalischen Untersuchungen von J. Thomsen und D. Tommasi<sup>2)</sup> widerlegt.

Ueber das specifische Gewicht wässeriger Ammoniaklösungen existiren eine ganze Reihe von Tabellen; die älteren von Ure, Dalton, Davy sind ganz falsch, von den neueren ist die Tabelle von Carius genauer wie diejenige von Wachsuth, wie J. S. Smith<sup>3)</sup> nachgewiesen hat. Wir geben in Folgendem lebiglich die von Lunge und Wiernik<sup>4)</sup> aufgestellte, heute wohl allgemein angenommene Tabelle (S. 102).

Zum Gebrauche dieser Tabelle haben wir nur noch hinzuzufügen, daß man die mit einem genauen Thermometer gefundenen Temperaturen durch die in der letzten Spalte stehenden Correctionsziffern, welche die hinzuzufügende oder abzuziehende Zahl direct angeben, auf 15° bringen muß, daß aber die Beobachtungstemperatur nicht erheblich unter oder über 15° sein darf, weil sonst die Ausdehnungscoefficienten vermuthlich andere sein werden. Hat man also z. B. bei 13° das specif. Gew. = 0,900 gefunden, so muß man für 15° dasselbe um 2 × 0,00057, also um 0,001 niedriger ansetzen, also = 0,899, wodurch der Gehalt um 1/3 Proc. höher herauskommt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 112, 349. — <sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 15, 418. — <sup>3)</sup> Chem. Znd. 1883, S. 2. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 181 u. 290.

Tabelle der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° nach Lunge und Wiernitz.

Specif. Gewicht bei 15°	Procente NH <sub>3</sub>	Ein Liter enthält NH <sub>3</sub> bei 15°	Correction des spec. Gem. für ± 1°	Specif. Gewicht bei 15°	Procente NH <sub>3</sub>	Ein Liter enthält NH <sub>3</sub> bei 15°	Correction des spec. Gem. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	23,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Zur Herstellung des officinellen Salmiakgeistes aus reinem Handelsproduct hat Herz auf Grund der vorstehenden Tabelle nachstehende Mischungstabelle ausgearbeitet.

Beispiele. Der officinelle Salmiakgeist enthält 10 Proc. Ammoniak. 100g Salmiakgeist vom specif. Gewichte 0,910 sind mit 150 g, 1000g Salmiakgeist vom specif. Gewichte 0,930 mit 850 g destillirtem Wasser zu verdünnen, damit er den vorgeschriebenen Gehalt bekommt.

Specif. Gewicht bei 15° C.	Proc. NH <sub>3</sub>	Wasserzuzug	Specif. Gewicht bei 15° C.	Proc. NH <sub>3</sub>	Wasserzuzug	Specif. Gewicht bei 15° C.	Proc. NH <sub>3</sub>	Wasserzuzug
1,0000	0,0		0,9526	12,0	20	0,9130	24,0	140
0,9978	0,5		0,9508	12,5	25	0,9115	24,5	145
0,9957	1,0		0,9490	13,0	30	0,9100	25,0	150
0,9935	1,5		0,9473	13,5	35	0,9084	25,5	155
0,9913	2,0		0,9456	14,0	40	0,9069	26,0	160
0,9892	2,5		0,9439	14,5	45	0,9054	26,5	165
0,9872	3,0		0,9421	15,0	50	0,9039	27,0	170
0,9852	3,5		0,9404	15,5	55	0,9026	27,5	175
0,9832	4,0		0,9388	16,0	60	0,9010	28,0	180
0,9812	4,5		0,9371	16,5	65	0,8995	28,5	185
0,9792	5,0		0,9354	17,0	70	0,8980	29,0	190
0,9771	5,5		0,9337	17,5	75	0,8966	29,5	195
0,9752	6,0		0,9321	18,0	80	0,8951	30,0	200
0,9732	6,5		0,9305	18,5	85	0,8936	30,5	205
0,9712	7,0		0,9288	19,0	90	0,8921	31,0	210
0,9692	7,5		0,9272	19,5	95	0,8907	31,5	215
0,9673	8,0		0,9256	20,0	100	0,8893	32,0	220
0,9653	8,5		0,9239	20,5	105	0,8880	32,5	225
0,9633	9,0		0,9223	21,0	110	0,8866	33,0	230
0,9614	9,5		0,9208	21,5	115	0,8854	33,5	235
0,9597	10,0		0,9192	22,0	120	0,8842	34,0	240
0,9579	10,5	5	0,9176	22,5	125	0,8831	34,5	245
0,9561	11,0	10	0,9161	23,0	130	0,8819	35,0	250
0,9545	11,5	15	0,9145	23,5	135			

Die Löslichkeit des Ammoniaks in Alkohol verschiedener Stärke ist von Delépine<sup>1)</sup> untersucht und wie folgt gefunden worden:

Stärke des Alkohols	100°	96°	90°	80°	70°	60°	50°
0° { NH <sub>3</sub> im Liter	130,5	146,0	173,0	206,5	—	246,0	304,5
specif. Gewicht	0,782	0,783	0,800	0,808	—	0,830	0,835
10° { NH <sub>3</sub> im Liter	108,5	120,0	137,5	167,0	—	198,25	227,0
specif. Gewicht	0,787	0,803	0,794	0,800	—	0,831	0,850
20° { NH <sub>3</sub> im Liter	75,0	97,5	102,0	119,75	137,5	152,5	182,7
specif. Gewicht	0,791	0,788	0,705	0,821	0,829	0,842	0,869
30° { NH <sub>3</sub> im Liter	51,5	74,0	77,0	81,75	100,3	129,5	152,0
specif. Gewicht	0,798	0,791	0,796	0,826	—	0,846	0,883

Auch in Methylalkohol ist Ammoniak reichlich löslich.

Wässrige Ammoniakflüssigkeit zersetzt sich bei der Elektrolyse nach Losanitsch und Zovitschitsch<sup>2)</sup> unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoff und

<sup>1)</sup> Journ. Pharm. Chim. 25, 496; Wagner-Fischer's Jahresber. 1892, S. 323.

— <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 1896, S. 246.

der Nitrite; bei Gegenwart von Jodkalium, Bromkalium oder Fluorkalium entstehen auch Hypobromite, Hypojodite neben Chlorstickstoff. Hyposfluorit und Fluorstickstoff scheinen sich dabei nicht zu bilden.

Das Ammoniak gehört zu den irritirenden, selbst corrosiven Giften; seine Wirkung auf den Organismus kann in zweierlei Form erfolgen: in Gasform auf die Respirationsorgane und als Flüssigkeit auf die Gewebe. Nach Bettenkofer<sup>1)</sup> ist ein Gehalt der Luft an Ammoniak von 0,03 Proc als Grenze für die Gesundheitschädlichkeit und von 0,05 Proc. als äußerste, bei Gewöhnung längere Zeit zu ertragende Concentration für den Menschen zu bezeichnen. Die Vergiftung mit Ammoniak kann äußerst rasch tödtlich verlaufen, worüber Fälle von van Hasselt<sup>2)</sup> und Eulenburg<sup>3)</sup> angeführt werden. An Berufskrankheiten bei Arbeitern in Ammoniakfabriken werden beobachtet fließende und trockene Augenentzündung, Fronton, das ist stechender Kopfschmerz in der Stirngegend, wobei wahrscheinlich die Schleimhaut der Stirnhöhle mit afficirt ist, sowie eine eigenthümliche Hautaffection, welche in Rissen und Schrunden besteht und durch eine Saponification des Fettes der Talgdrüsen herbeigeführt wird. Größere Vorsicht ist daher immerhin geboten.

Eine genaue Untersuchung über die Giftigkeit des Ammoniakgases ist von R. B. Lehmann ausgeführt worden (Arch. f. Hyg. 1886). Mengen von 0,05 Vol. pro Mille ertheilen der Luft schon einen kräftigen Geruch; 0,3 bis 0,35 pro Mille ist die äußerste, noch eben eine halbe Stunde erträgliche Dosis, aber doch tritt keine Vergiftung im gewöhnlichen Sinne, nur Reizerscheinungen auf den Schleimhäuten auf, gegen die man aber durch längere Gewöhnung weniger empfindlich wird. Erst von 2 pro Mille ab bewirkt eine längere, von 5 pro Mille ab eine kürzere, von 10 pro Mille ab eine kurze Einwirkung des Ammoniaks eine schädliche, eventuell gefährliche Anätzung der Luftwege und der Augenschleimhäute, jedoch nur local, ohne Schädigung der anderen Organe und ihrer Functionen.

Als Gegengifte dienen Essigsäure und Weinsäure in Verdünnung mit Zuckerwasser; bei vorhandener Affection der Luftwege kann erstere auch in Dampfform eingeathmet werden. Man soll ferner die Schweißabsonderung befördern durch warme Bäder, um eine Elimination des Ammoniaks durch die Haut herbeizuführen.

#### Kohlensaures Ammoniak<sup>4)</sup>.

Von den verschiedenen Verbindungen der Kohlensäure und des Ammoniaks, die man früher angenommen hat, sind mehrere wieder aufgegeben worden, und werden jetzt nur die im Folgenden aufgezählten festgehalten. Es ist

<sup>1)</sup> Eich.-Ber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1887, S. 179. — <sup>2)</sup> Thiergifte und Mineralgifte, Braunschweig 1862, S. 183 u. f. — <sup>3)</sup> Eulenburg, Schädliche und giftige Gase, Braunschweig 1865, S. 190 u. f. — <sup>4)</sup> Vergl. besonders die ausführliche Abhandlung von Divers (Journ. Chem. Soc. 1870, 8, 171), von dem wir auch noch privatim eine Anzahl von ergänzenden Mittheilungen erhalten haben, namentlich zur Berichtigung von Gmelin-Kraut's Chemie.

übrigens hierbei zu bemerken, daß sie sämmtlich in der Glühhitze in Kohlen- säure, Ammoniak und resp. Wasser zerfallen, also im heißen Leuchtgase noch nicht existiren, sondern erst bei dessen Abkühlung, zum Theil wohl erst bei der Condensation zu wässriger Lösung gebildet werden. Nach Hertkorn<sup>1)</sup> bildet sich beim Zusammentreffen von Kohlen- säure mit wässriger Ammoniacflüssigkeit immer erst carbaminsaures Salz, welches erst beim Kochen der Lösung in Carbonat übergeht.

Neutrales Salz,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$  (Divers). Gestreckte Tafeln; riecht und schmeckt ammoniakalisch; zerfließt an der Luft unter Bildung von saurem Salze, mit Verlust von Ammoniak und Wasser, zerfällt bei  $58^\circ$  in Wasser, Kohlen- säure und Ammoniak. In Wasser gelöst, kann man es durch Abkühlung unverändert krystallisiren; doch enthält die verdünnte wässrige Lösung nach Einigen schon ein Gemenge von freiem Ammoniak, neutralem und saurem Ammoniumcarbonat (Divers leugnet dies). Die wässrige Lösung beginnt bei  $70$  bis  $75^\circ$  Gas zu entwickeln, kocht bei  $75$  bis  $80^\circ$  und läßt dabei  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  in demselben Verhältnisse übergehen, wie sie im Salze enthalten sind.

Halb- saures Salz,  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3, \text{H}_2\text{O}$ . Dünne, sechsseitige Tafeln; riecht und schmeckt ammoniakalisch. Wird durch wenig Wasser zersezt, löst sich unverändert in 5 Thln. Wasser von  $15^\circ$ , welche Lösung beim Erhitzen heftig Gas entwickelt (Divers).

Saures Salz,  $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{CO}_3)$ , zweifach kohlen- saures Ammoniak. Findet sich natürlich gebildet in vielen Guanolagern zc., auch oft in Gas- reinigungsmassen oder Leitungsröhren. Man nimmt meist an, daß dieses Salz im Gaswasser gelöst sei, doch wird anderseitig bestritten, daß daneben nicht auch die anderen Carbonate vorkommen. Zuweilen besteht das kohlen- saure Ammoniak des Handels, wie es neuerdings aus England kommt, nur aus Bicarbonat; vergl. Hanekop (Arch. Pharm. 1886, 24, 21) und Reiß- mann (Pharm. Centralhalle 1886, S. 105). Es entsteht stets beim Ver- wittern der an Ammoniak reicheren Salze und des carbaminsauren Ammoniacs. Nach Divers scheint die Bedingung zu seiner Bildung das Zusammentreffen von Wasserdampf und Ammoniak in Molecular-Verhältnissen mit Kohlen- dioxyd zu sein, aber so langsam, daß nie genug Wasser vorhanden ist, um sich im flüssigen Zustande condensiren zu können; daher ist ein warmer Condensations- apparat günstig dafür. Weißes mehliges Pulver oder rhombische Krystalle, meist säulenförmig. Specif. Gew. 1,573 (Schiff), des natürlichen 1,45 (Ulex). Riecht trocken nicht nach Ammoniak, schmeckt kühlend und salzig. An trockener Luft ist es beständig, an feuchter verlieren die Krystalle ihren Glanz. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es im ganz trockenen Zustande gar keine merkliche Dampf- oder Dissociationstension; bei Gegenwart von Feuchtig- keit tritt Zersezung ein (Berthelot und André, Bull. Soc. Chim. 47, 848). Bei  $60^\circ$  zerfällt es langsam in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung verliert an der Luft rasch Kohlen- säure, und entwickelt

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1891, S. 1493.

schon bei gelindem Erwärmen Gasblasen, so daß ein ammoniakreiches Salz entsteht. Nach Dibbits<sup>1)</sup> lösen 100 Thle. Wasser

bei 0°	10°	15°	20°	25°	30°
11,9	15,8	18,3	21,0	23,9	27,0 Thle. Salz.

Carbaminsaures Ammoniak (früher als trockenes, kohlensaures Ammoniak bezeichnet),  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{—NH}_2 \\ \text{—ONH}_4 \end{array}$ , also in der Mitte stehend zwischen dem neutralen Ammoniumcarbonat,  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{—ONH}_4 \\ \text{—ONH}_4 \end{array}$ , und dem Carbamid oder Harn-

stoff,  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{—NH}_2 \\ \text{—NH}_2 \end{array}$ . Bildet sich stets beim Zusammentreten von Ammoniak und Kohlensäure, wenn die Gase fast trocken und nicht zu warm zusammentreffen, aber auch noch bei Gegenwart von Feuchtigkeit, wenn wenigstens 2 Vol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Vol.  $\text{CO}_2$  da sind; daher bildet es einen Hauptbestandtheil des käuflichen kohlensauren Ammoniaks und kann aus diesem durch langsame Destillation zc. erhalten werden. Es erscheint in Prismen, Blättchen oder krystallinischen Krusten, riecht stark nach Ammoniak, zerfließt an der Luft und verflüchtigt sich fast vollständig.

Die Dämpfe sind stets ein dissociirtes Gemenge von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ . Die Dampfspannung beträgt<sup>2)</sup>

bei 0° . . . .	12,4 mm	bei 40° . . . .	248 mm
„ 10° . . . .	29,8 „	„ $47\frac{1}{4}^{\circ}$ . . . .	361 „
„ 20° . . . .	62,4 „	„ $54\frac{3}{4}^{\circ}$ . . . .	563 „
„ 30° . . . .	124	„ $56\frac{1}{2}^{\circ}$ . . . .	632 „

Bei 59 bis 60° zerlegt es sich vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $2\text{NH}_3$ ; bei 50 bis 55° entsteht es wieder aus diesen Bestandtheilen. Es löst sich unter starker Abkühlung in  $1\frac{1}{2}$  Thln. Wasser und verwandelt sich dabei nach einiger Zeit in saures Salz (durch Ammoniakverlust).

Das käufliche kohlensaure Ammoniak, Hirschhornsalz, *sal volatile*, ist ein Gemenge von saurem (primärem) Ammoniumcarbonat und carbaminsaurem Ammoniak, welches gewöhnlich etwas anhängendes Wasser enthält. Es entsteht bei Abkühlung eines Gemisches von Kohlensäure (selbst im Ueberschusse) und Ammoniakgas in Gegenwart von genügend Wasserdampf, also auch, wie man früher annahm, beim raschen Destilliren irgend eines der Ammoniakcarbonate oder von Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak mit Kreide; aber Divers hat bewiesen, daß in diesem Falle das neutrale Salz gebildet wird, und daß dieses erst bei dem Umsublimiren in das „käufliche“ Salz übergeht. In allen diesen Fällen sind jedenfalls  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Dampfzustande frei neben einander anzunehmen. Das früher im Handel vorkommende Hirschhornsalz hatte gewöhnlich ungefähr die Formel  $2(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$ ; es wurde beim gelinden Erhitzen in einer Retorte allmählig flüssig und löste sich bei 13° in 4 Thln., bei 16,7° in 3,3, bei 32° in 2,7,

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. 216, 164. — <sup>2)</sup> Raumann, Ber. d. Chem. Ges. 1871, S. 783; Erdmann, ibid. 1885, S. 1157.

bei 40,6° in 2,4 und bei 49° in 2 Thln. Wasser. Procentische Zusammenfetzung: 28,81 NH<sub>3</sub>, 55,96 CO<sub>2</sub>, 15,25 H<sub>2</sub>O.

Divers zeigte, daß das von ihm damals (1870) im Handel angebotene Salz reicher an Ammoniak war und der Formel (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>, CO(NH<sub>2</sub>)(ONH<sub>4</sub>) entsprach. Es bleibt beim Erwärmen fest, und verwittert an der Luft unter Verlust von 47 Proc. zu zerreiblichem, saurem Ammoniumcarbonat. Mit wenig Wasser behandelt, läßt es eben solches Salz zurück. Es löst sich bei 15° in 4 Thln. Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung, bei 65° in 1½ Thln. Die Lösung beginnt bei 75° reichlich Kohlensäure zu entwickeln, bei 85° auch Ammoniak, bei 100° ist alles Salz verflüchtigt. In verdünnten Lösungen erfolgt die Gasentwicklung später. Es enthält 32,48 NH<sub>3</sub>, 56,05 CO<sub>2</sub>, 11,47 H<sub>2</sub>O.

Nach privaten Nachrichten aus einer großen deutschen Fabrik finden sich beide Salze im Handel, sowohl das ärmere mit etwa 25 Proc., wie auch das reichere mit etwa 30 Proc. NH<sub>3</sub>.

Nach Vogler<sup>1)</sup> wäre das käufliche kohlenfaure Ammoniak eine Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammoniak; seine Beobachtungen fügen denjenigen von Divers nur eine directe Bestimmung des Wassers zu.

Die specifischen Gewichte der Lösungen von käuflichem Ammoniumcarbonat sind von Lunge und J. S. Smith bestimmt worden<sup>2)</sup>. Das untersuchte Salz hatte die Zusammenfetzung: 31,3 NH<sub>3</sub>, 56,6 CO<sub>2</sub>, 12,1 H<sub>2</sub>O, was mit der Formel von Divers am nächsten stimmt. Folgende Tabelle zeigt die specifischen Gewichte bei 15° und den Factor zur Reduction der bei anderen Temperaturen gefundenen specifischen Gewichte auf 15°.

Specif. Gew. bei 15° C.	Procente kohlenfaures Ammoniak	Factor für 1° C.	Specif. Gew. bei 15° C.	Procente kohlenfaures Ammoniak	Factor für 1° C.
1,005	1,66	0,0002	1,080	23,78	0,0006
1,010	3,18	0,0002	1,085	25,31	0,0006
1,015	4,60	0,0003	1,090	26,82	0,0007
1,020	6,04	0,0003	1,095	28,33	0,0007
1,025	7,49	0,0003	1,100	29,93	0,0007
1,030	8,93	0,0004	1,105	31,77	0,0007
1,035	10,35	0,0004	1,110	33,45	0,0007
1,040	11,86	0,0004	1,115	35,08	0,0007
1,045	13,36	0,0005	1,120	36,88	0,0007
1,050	14,83	0,0005	1,125	38,71	0,0007
1,055	16,16	0,0005	1,130	40,34	0,0007
1,060	17,70	0,0005	1,135	42,20	0,0007
1,065	19,18	0,0005	1,140	44,29	0,0007
1,070	20,70	0,0005	1,145	44,90	0,0007
1,075	22,25	0,0006			

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 451. — <sup>2)</sup> Chem. Znd. 1883, S. 2.

Wenn man z. B. bei 19° gefunden hat: 1,108, so bekommt man für 15°:  
 $1,108 + 0,0007(19 - 15) = 1,1108 = 33,71 \text{ Proc.}$

### Schwefelammonium.

Es giebt ein Monosulfuret,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , ein Sulfhydrat,  $\text{NH}_4\text{SH}$ , und verschiedene Polysulfurete, welche auf 2 Mol.  $\text{NH}_4$  2 bis 7 At. S enthalten. Sie sind alle (unter Dissociation) flüchtig, in Wasser löslich und leicht zeretzbar.

Einfach = Schwefelammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , entsteht aus Schwefelwasserstoff und überschüssigem Ammoniak. Es bildet bei  $-18^\circ$  farblose, glänzende Krystalle, welche sich in Wasser leicht und farblos lösen. Diese Lösung ist beständig, während die Krystalle an der Luft sofort die Hälfte des Ammoniaks verlieren. Im Dampfzustande existirt es nicht, sondern zerfällt in  $2\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .

Ammoniumsulfhydrat,  $\text{NH}_4\text{SH}$ . Entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung (das gewöhnliche Laboratoriums-Reagens). Die anfangs farblose Lösung wird an der Luft gelb durch Bildung von Polysulfureten. Unter  $10^\circ$  kann man es krystallisirt erhalten; im Dampfzustande zerfällt es ebenfalls in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$ .

Bei längerer Berührung mit der Luft setzt die Lösung Schwefel ab und es bildet sich unterschwefligsaures Ammoniak.

Die Verbindungen mit mehr Schwefel entstehen u. A. durch Auflösen von Schwefel in gewöhnlichem Schwefelammonium.

Schwefelammonium bildet bis jetzt keinen Artikel für größere Fabrication, kann aber leicht in großem Maßstabe gewonnen werden, wenn man in einer Retorte schwefelreiches Ammoniak mit Soda-Auslaugungsrückstand oder Gasfalk (welche beide sehr reich an Schwefelcalcium sind) mischt, einen Dampfstrahl einbläst und die Dämpfe durch einen Condensationsapparat leitet. Nur muß man sich vor einer Verstopfung der Leitungen durch erstarrendes Schwefelammonium sehr hüten<sup>1)</sup>.

Nach T. h. Chandelon<sup>2)</sup> verhindert metallisches Kupfer die Selbstfärbung der Ammoniumsulfidlösungen. Durch Einführung eines blanken Kupferstreifens werden gelbe Lösungen sehr bald entfärbt, während Ammoniummonosulfid ohne Einwirkung auf Kupfer ist. Derart entfärbte Lösungen enthalten kein Kupfer, wenn der Gehalt an  $\text{H}_2\text{S}$  4 g in 100 ccm nicht überschreitet. Blankes Kupfer bietet somit ein brauchbares Reagens zur Erkennung geringer Mengen Polysulfide in Schwefelammonium.

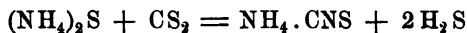
### Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium), $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$ .

Farblose, glänzende, weiße Blättchen ohne Krystallwasser; das aus wässriger Lösung krystallisirte ist etwas zerfließlich, die aus Weingeist erhaltenen Krystalle sind luftbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser, unter bedeutender Temperaturerniedrigung, und in Weingeist. Das trockene Salz schmilzt beim

<sup>1)</sup> Spence, Wagner's Jahrb. 1867, S. 230. — <sup>2)</sup> Bull. Assoc. 12, 274; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 110.



Erhigen auf 145 bis 160° und zerfällt sich bald darüber. Es kann also keinesfalls im Dampfzustande bestehen, sondern bildet sich erst bei der Abkühlung des Gases aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff:



oder auch aus Cyanammonium und Schwefelammonium. Im englischen Gaswasser kommen 3 bis 5 Unzen Rhodanammonium pro Gallone (= 18 bis 31 g im Liter) vor. In sehr bedeutenden Mengen findet es sich auch in der Eisenoxyd-Gasreinigungsmasse (oft fälschlich Laming's Masse genannt).

#### Cyanammonium, $\text{NH}_4 \cdot \text{CN}$ .

Festes, farbloses Salz, in Würfeln krystallisirend, zugleich nach Blausäure und Ammoniak riechend und schmeckend. Reagirt alkalisch. Ebenso giftig wie Blausäure. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; sehr flüchtig, so daß man seinen Siedepunkt schon bei 36° angiebt, zerfällt aber beim Verdampfen, da man nach der Dampfdichte eine Dissociation in Ammoniak und Blausäure annehmen muß. Das trockene Salz ist höchst unbeständig und verwandelt sich an der Luft rasch in eine braune, stickstoffhaltige Masse (Azulminsäure).

#### Chlorammonium (Salmiak), $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Seit alten Zeiten bekannt, auch in der Natur vorgefunden, besonders in vulcanischen Gegenden und in der Nähe von Kohlenruben. In reinem Zustande farb- und geruchlos. Aus Wasser oder Weingeist krystallisirt es in federartig an einander gereihten Octaedern, aus Harn in Würfeln. Der sublimirte Salmiak besteht aus zusammengesinterten, faserig krystallinischen Massen. Der Salmiak ist sehr zähe und läßt sich nicht gut pulvern.

Specifisches Gewicht 1,52. Löslich in Wasser unter starker Abkühlung. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 28,4, bei 10° 32,8, bei 110° 77,2 Thle. Salmiak. Die Dampfdichte des Chlorammoniums entspricht nach Neuberg<sup>1)</sup> der Formel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Der Salmiak ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig; beim Erhigen auf dem Wasserbade verflüchtigen sich nach R. Kraut<sup>2)</sup> in 269 St. 48,9 Proc. Beim stärkeren Erhigen auf offener Flamme verdampft er, ohne zu schmelzen, und sublimirt in Krusten, wie oben erwähnt. Der Dampf ist ein dissociirtes Gemenge von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ . Beim Kochen seiner Lösung mit Wasser entweicht etwas Ammoniak, so daß deutlich saure Reaction eintritt. Aus diesem Grunde greift er auch dabei metallene Gefäße, namentlich Eisen, stark an und wird dadurch verunreinigt. Selbst im neutralen Zustande wirkt der Salmiak bei Gegenwart von Wasser stark auf Eisen, Kupfer zc. ein und befördert das Rosten dieser Metalle.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 2543. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 278.

## Specifisches Gewicht von Salmiaklösungen bei 15° (nach Gerlach)

Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04804	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07375
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929		
7	1,02180	14	1,04325	21	1,06204		

## Schwefligsaures Ammoniak.

Es existirt ein normales,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , und ein saures Salz,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ , welche technisch kaum Verwendung finden. Sie werden indessen als Zwischenproducte zur Sulfatfabrikation technisch gewonnen und sollen deshalb hier erwähnt werden. Das neutrale Salz krystallisirt in zerfließlichen, monoklinen Tafeln, das saure in rhombischen Individuen. Bei längerem Liegen an der Luft gehen sie unter Aufnahme von Sauerstoff und Wärmeentwicklung in Sulfat über. Als Dünger sollen diese Salze nach Decker<sup>1)</sup> wirksamer sein, als Sulfat.

## Schwefelsaures Ammoniak.

Von den verschiedenen Sulfaten des Ammoniaks interessirt uns nur das neutrale,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , welches in wasserhellen, rhombischen Krystallen, isomorph mit Kaliumsulfat, erscheint. Das natürliche Ammoniumsulfat, welches in den vulcanischen Gegenden von Südbitalien vorkommt, wird Mascagnin genannt. Specifisches Gewicht 1,76. Von scharfem, bitterem Geschmack. Verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 140° und fängt bei 280° an, sich zu zerlegen, ist also nicht unverändert flüchtig. Nach W. Smith<sup>2)</sup> zerlegt sich das Salz schon vor dem Schmelzen, also unter 140°, in frei werdendes Ammoniak und saures Sulfat. 100 Thle. Wasser lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90	89,55	92,20	94,85	97,50

Thelle des Salzes. In absolutem Weingeist ist es unlöslich.

Der Verbrauch an schwefelsaurem Ammoniak in der Landwirthschaft ist ein ganz enormer, der noch von Jahr zu Jahr zunimmt. Wir verweisen dieserhalb auf unsere Ausführungen im vorigen Capitel.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 5, 614. — <sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 629; 1896, p. 3; Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, S. 703.

Specifisches Gewicht der Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak  
bei 15°.

Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

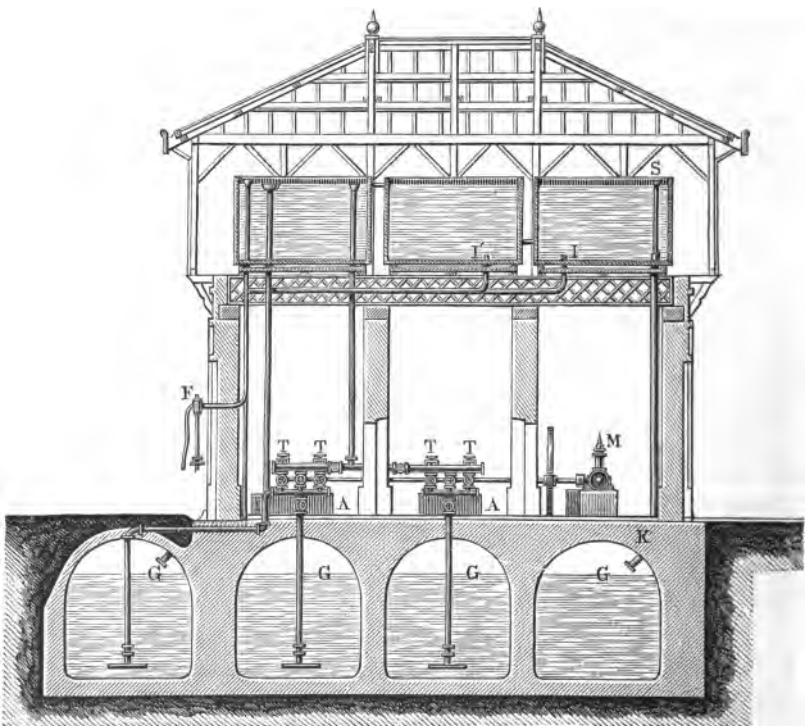
### Drittes Capitel.

## Die Verarbeitung des Ammoniakwassers und ammoniakhaltiger Flüssigkeiten überhaupt.

Aufbewahrung des Ammoniakwassers und Trennung vom Theer.

Selbstverständlich ist Ammoniakwasser, wie es aus der Mischung der wässrigen Flüssigkeiten von der Hydraulik, den Kühlern und Waschern zusammen-

Fig. 20.

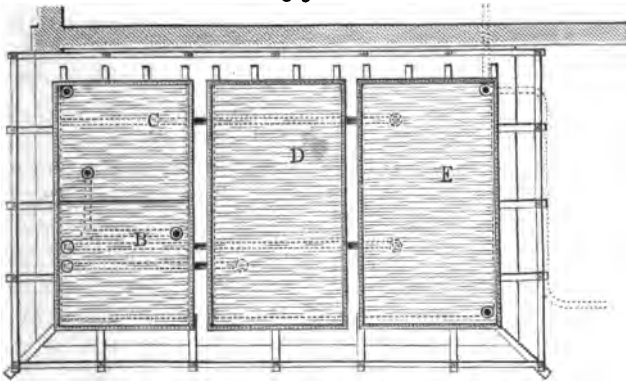


kommt, stets mehr oder minder mit theerigen Substanzen verunreinigt. Einige derselben sind in dem Wasser wirklich aufgelöst, aber andere sind darin nur

suspendirt und können durch Klärung abgetrennt werden. Es ist sehr wichtig, dies wirklich zu thun, da die mit der Verarbeitung des Gaswassers verbundenen Uebelstände durch die Entfernung der theerigen Substanzen vermindert werden.

Eine ausgezeichnete Einrichtung für diesen Zweck besteht zu Vaugirard bei Paris, wo früher die Klagen der Nachbarn sehr stark waren. Fig. 20 und 21 zeigen dieselbe im Verticalschnitt und Grundriß. Das Gaswasser wird in großen unterirdischen Cisternen *GG* aufbewahrt und von diesen durch die von der Maschine *M* getriebenen Pumpen *TT* in die vier hoch aufgestellten Behälter *B*, *C*, *D*, *E* gepumpt. Diese Behälter communiciren mit einander durch Ueberläufe; die Flüssigkeit gelangt zuerst nach *B*, von hier aus allmählig nach *C*, *D*, *E*, wobei das Abklären stattfindet. Der meiste Theer findet sich in *B* und *C*, sehr wenig in *D* und *E*. Das jetzt von Theer so gut wie freie Gaswasser läuft von der Oberfläche des letzten Klärkastens *E* durch das Rohr *S* in den Meßbehälter, aus dem die Blasen beschickt werden. Der sich am Boden

Fig. 21.



von *B* und *C* ansammelnde Theer wird durch den Hahn *F* abgezogen und in eisernen Bahnwagen nach der Theerfabrik transportirt. Die kleine Menge des sich in *D* und *E* vorfindenden Theers wird durch die Röhren *I*, *I'* und *K* in die Cisternen *GG* zurückfließen lassen.

Wenn man Ammoniakwasser irgend längere Zeit aufbewahren muß, so muß man beachten, daß erhebliche Mengen Ammoniak durch Verdunstung verloren gehen können. Diesen Verlust kann man größtentheils vermeiden, wenn man das frische Gaswasser am Boden des Behälters einlaufen läßt und es von eben daher wegpumpt. Dadurch bleibt der obere Theil des Inhaltes der Gefäße lange Zeit unverändert und schützt den unteren vor einem Verluste durch Verdampfung.

### Verarbeitung des Ammoniakwassers ohne Destillation.

Die Verarbeitung des Gaswassers bezweckt meist die Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiakgeist, seltener die von Salmiak. Das kohlensaure Ammoniak wird meist indirect aus schwefelsaurem gemacht.

Die Umwandlung von rohem Gaswasser in Sulfat wird zuweilen durch  
Lunge-Röhler, Steinkohlentheer. II.

Digestion mit schwefelsaurem Kalk (Gyps) bewirkt, aber dies giebt nur eine sehr unreine Waare, und obwohl das Verfahren billig aussieht, so wird es doch wenig ausgeführt. Al. McDougall (E. P. Nr. 202, 1882) mischt die Sulfate oder Chloride des Kaltes oder der Magnesia mit Sägespänen, Rinde, Torf u. dergl., und bewässert die Mischung mit Gaswasser, nach Zusatz von ein wenig Schwefelsäure oder Salzsäure. Auf diesem Wege wird schwefelsaures Ammoniat oder Salmiat erzeugt.

De la Martellière (E. P. Nr. 2963, 1880) setzt zu Gaswasser rohe schwefelsaure Thonerde und filtrirt von dem Niederschlage von Thonerde und Kieselsäure, welcher die theerigen Substanzen mitreißt, die Lösung von schwefelsaurem Ammoniat ab. Diese Behandlung ist jedenfalls sehr kostspielig.

Früher bestand das gewöhnlichste Verfahren zur Behandlung von Gaswasser darin, dasselbe unmittelbar mit Schwefelsäure oder Salzsäure zu sättigen und die Lösung bis zum Auskrystallisiren des Ammoniat-salzes einzudampfen. Die bei der Sättigung entweichenden Gase, Kohlenäure und Schwefelwasserstoff, wurden bisweilen durch ein Feuer geleitet, um den Schwefelwasserstoff zu verbrennen, was aber in Folge der Beimischung von Feuchtigkeit und Kohlenäure sehr unvollkommen geschah. Das entstehende Ammonium-sulfat oder -chlorid war durch theerige Substanzen stark verunreinigt und wäre heutzutage kaum verkäuflich. Abgesehen hiervon muß man die directe Sättigung für irrationell erklären, weil die Verdampfung so verdünnter Lösungen mehr Brennmaterial als die Austreibung des Ammoniaks in einem richtig construirten Apparate kostet, und außerdem auch während der Concentration ein fortwährender Schwefelwasserstoffgeruch herrscht. Die directe Sättigung wird jetzt kaum mehr für schwefelsaures Ammoniat, aber noch zuweilen für Salmiat angewendet.

Eine Modification der directen Sättigung wird in Carlisle ausgeführt nach dem Verfahren von Heworth; es scheint auf diese Fabrik beschränkt zu sein<sup>1)</sup>. Man berieselt dort die Gaswäscher mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Ammoniat, welche, unten angekommen, wieder mit Schwefelsäure von 60° Bé. neutralisirt wird, wobei die entweichenden Gase in einen Eisenoxydreiniger abgeführt werden (s. u.). Die neutrale Flüssigkeit wird wieder aufgepumpt und das Verfahren fortgesetzt, bis eine Stärke von 1,20 specif. Gew. erreicht ist, worauf man die Lauge in Abdampfpfannen weiter verarbeitet. Hierbei soll kein Ammoniat verloren gehen; jedoch muß man darauf sehen, daß die Lösung nie im sauren Zustande auf die Gaswäscher gepumpt wird, weil sonst das Gas an Leuchtstärke verliert. Man hat auf diesem Wege im Jahre 1886 aus 18500 Tonnen destillirter Kohle 170 Tonnen Sulfat gewonnen; die täglich durch die Wäscher gehende Gasmenge schwankt zwischen 800 000 und 900 000 Cubikfuß.

Dubosc und Penzey<sup>2)</sup> dampfen das durch Behandlung mit den Chloriden des Calciums und Eisens von Schwefelverbindungen befreite Gaswasser bis zur Krystallisation des Salmiaks ein.

<sup>1)</sup> Twenty third Report on the Alkali etc. Acts, p. 38. — <sup>2)</sup> Bull. Soc. ind. de Rouen 17, 439.

Pfannenschmidt<sup>1)</sup> empfiehlt folgendes Verfahren zur Verwendung von Gaswasser in kleinen Fabriken, wo die Aufstellung von Apparaten nicht lohnend ist. Die gebrauchte Eisenoxyd-Reinigungsmasse wird in einem offenen Schuppen in einer 15 bis 20 cm hohen Schicht ausgebreitet und mit so viel Gaswasser getränkt, als sie aufnehmen kann. Auf dieser wird eine zweite, 15 bis 20 cm dicke Schicht ausgebreitet, ebenfalls mit Gaswasser durchfeuchtet, und dies noch mehrmals wiederholt; die oberste Schicht bleibt trocken. Nach einigen Tagen schiebt man den Haufen mehrmals um, bis er trocken ist, worauf er wieder mehr Gaswasser aufzunehmen vermag. Natürlich muß man diese Arbeit bei trockenem, warmem Wetter, und an einem vor Regen geschützten Orte vornehmen. Das Schwefelammonium des Gaswassers giebt mit dem Eisenoxyd Schwefeleisen, und hieraus bildet der Luftsaurestoff Eisenvitriol. Dieser wirkt wieder auf kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak und Eisenhydroxyd, neben Schwefeleisen, das durch den Luftsaurestoff regenerirt wird und neuen Eisenvitriol giebt, welcher mehr Ammoniak binden kann. Auf diesem Wege kann man die Masse mit bis 32 Proc. schwefelsaurem Ammoniak beladen, worauf sie schon weiteren Transport lohnt. (Augenscheinlich wird bei diesem Verfahren viel Ammoniak verloren gehen und auch Geruch verbreitet werden; es wird daher nur selten zu empfehlen sein.)

Ein belgisches Patent Nr. 145 871 vom 4. November 1899 auf die Extraction des in Lösungen enthaltenen Ammoniaks ohne Destillation entnahm die Société pour le Traitement Rationnel des Vidanges in Paris.

E. Grahn<sup>2)</sup> will das Ammoniak aus Gaswasser durch einen Luftstrom, eventuell unter gleichzeitiger Erwärmung, austreiben, um die Destillation zu umgehen. Hierbei bleibt aber alles fixe Ammoniak im Rückstande.

Zuweilen wird Gaswasser unmittelbar zur Düngung benutzt, aber gewiß mit mäßigem Erfolge, weil viel Ammoniak durch Verdunstung verloren geht und die Transportkosten zu hohe sind. Besser ist es jedenfalls, wie eine uns bekannte Theerdestillation verfährt, dasselbe mit Reinigungssäure zu neutralisiren und zur Wisendüngung in cementirten, flachen Gruben zu compostiren.

### Verarbeitung des Gaswassers durch Destillation.

Die Verarbeitung des Gaswassers durch Destillation wird auf verschiedene Weise ausgeführt, je nachdem es sich darum handelt, aus diesem Producte nur eine concentrirtere, lediglich kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit, sogen. concentrirtes Ammoniakwasser für Ammoniakfabriken, Salmiakgeist oder schwefelsaures Ammoniak herzustellen. Letztere Bearbeitungsweise ist die ältere und in der Industrie des schwefelsauren Ammoniaks hat sich daher die ganze Entwicklung des Destillationsverfahrens vollzogen, während die Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser erst neueren Datums ist und sich daher der Erfahrungen der erwähnten Industrie bedienen

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1884, S. 266. — <sup>2)</sup> Gastechniker 1888, S. 25; Chem.-Ztg. 1888, Rep., S. 169.

konnte. Folgerichtig hätten wir daher auch die Industrie des schwefelsauren Ammoniaks hier zuerst zu besprechen und im Anschluß daran erst die Fabrikation des Salmiakgeistes und des concentrirten Gaswassers zu beschreiben. Wir können jedoch hiervon um so eher absehen, als es sich hier ja nicht darum handelt, eine Geschichte der Entwicklung der Ammoniakindustrie überhaupt zu schreiben, sondern lediglich darum, eine Beschreibung der Fabrikation der technisch wichtigen Ammoniakpräparate zu geben.

Wir beginnen daher systematisch mit der Herstellung des concentrirten Ammoniakwassers, des Salmiakgeistes und des verflüssigten Ammoniaks, an welche sich dann die Fabrikation des schwefelsauren Ammoniaks und der technisch wichtigen Ammoniaksalze anschließen wird. Selbstverständlich ist, daß sich von den später zu beschreibenden Apparaten zur Herstellung des schwefelsauren Ammoniaks der eine oder andere mit gewissen Modificationen auch für concentrirtes Ammoniakwasser oder Salmiakgeist verwenden läßt und auch thatsächlich verwendet wird; es soll jeweils an betreffender Stelle besonders darauf hingewiesen werden. In der Hauptsache werden wir unter den verschiedenen Ueberschriften diejenigen Apparate beschreiben, welche von ihren Erfindern für den speciellen Zweck angegeben sind.

Die Zahl der vorgeschlagenen und selbst diejenige der wirklich ausgeführten Apparate zur Verarbeitung von Gaswasser oder anderem Ammoniakwasser ist außerordentlich groß; eine vollständige Aufzählung derselben würde wenig Nutzen haben, und soll hier gar nicht versucht werden. Sehr viele derselben sind unzweckmäßig oder jetzt ganz veraltet. Wir werden nur solche der älteren und neueren Apparate beschreiben, welche wir oder durchaus zuverlässige Gewährsmänner in den letzten Jahren in der Arbeit gesehen haben, und eine kurze Beschreibung anderer ganz neuerdings patentirter Apparate hinzufügen.

Wir wollen uns nicht damit aufhalten, die früher angewendeten einfachen Kessel zu besprechen, bei denen manchmal eine rohe Dephlegmierungsvorrichtung vorhanden war. Vielmehr gehen wir sofort zu Apparaten über, welche besser auf Ersparniß von Arbeit und Brennmaterial angelegt sind. Wir beginnen mit den einfacheren, und gehen dann zur Beschreibung der vollkommeneren continuirlichen Blasen, denen die Zukunft angehört, über.

Bevor wir jedoch auf die Beschreibung der einzelnen Fabrikationen eingehen, erlaube ich es noch, einige allgemeine Bemerkungen voranzuschicken.

### Verwendung des Kalkes.

Ein großer Theil, bei guter Qualität der grüße, des Ammoniaks ist im Gaswasser, wie wir gesehen haben, in Form von Salzen enthalten, die beim Kochen sich verflüchtigen, allerdings unter Dissociation; im Wesentlichen sind dies kohlen-saures Ammoniak und Schwefelammonium. Dieses „flüchtige“ Ammoniak kann man durch bloßes längeres Kochen der Flüssigkeit austreiben. Aber das „fixe“ Ammoniak, d. i. das Sulfat, Chlorid, Rhodanammonium zc., bleibt hierbei zurück und kann nur durch Zersetzung der Salze mit Kalk ausgetrieben werden.



Wir haben gesehen (§. 83 ff.), daß das Verhältniß zwischen flüchtigem und fixem Ammoniak ein sehr schwankendes ist. In sehr guten Gaswasserforten sind nur einige Procente des Ammoniaks „fix“, und hier scheint die Behandlung mit Kalk, welche den Apparat und das Verfahren complicirt und das Kochen sehr verlängert, nicht lohnend zu sein. Daher verwenden besonders viele englische Fabriken überhaupt gar keinen Kalk in ihren Ammoniakblasen; doch ist dies nach dem amtlichen Berichte von Ballard, S. 129, selbst in England die Minderheit der Fabriken.

Man sollte jedoch den Kalk nie weglassen, vorausgesetzt, daß es sich nicht um Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser handelt, wenn das fixe Ammoniak über einige wenige Procente des Gesamtammoniaks hinausgeht. Obwohl selbst durch die Behandlung mit Kalk das Ammoniak selten absolut vollkommen in Freiheit gesetzt und verwerthet wird, so bezahlt doch das hierbei extra gewonnene Ammoniak die Kosten des Verfahrens sehr gut, wenn es auch nur 5 Proc. beträgt, und dies ist vermuthlich allgemein der Fall, wenn das Gaswasser aus allen Theilen der Kühl- und Waschvorrichtungen gemischt wird.

J. H. Cox (§. 81) hält es für eine gute Regel, auf je 100 Thle. fixes Ammoniak 350 Thle. Kalk zu verwenden. Man wird in der Praxis sehr bald durch Analysen verfolgen können, ob man die richtige Menge getroffen hat; jedenfalls muß man weit über die theoretische Menge Kalk anwenden.

In einem Apparate von zwei Blasen, in deren zweiter Kalk zugesetzt wurde, fand J. H. P o r t h <sup>1)</sup> folgende Gehalte der Flüssigkeit:

- |    |   |                             |
|----|---|-----------------------------|
| 1) | Frisches Gaswasser beim Einlauf in Blase Nr. I: | 2,540 Proc. NH <sub>3</sub> |
| 2) | „ „ „ Auslaufen aus Nr. I:                      | 0,589 „ „                   |
| 3) | „ „ „ „ „ Nr. II:                               | 0,068 „ „                   |

Der Unterschied zwischen 2) und 3) zeigt die Menge des „fixen“, durch den Kalk gewonnenen Ammoniaks an.

Nach der allgemeinen Erfahrung der deutschen Ammoniakfabriken beträgt das fixe Ammoniak durchschnittlich ein Fünftel des Gesamtammoniaks.

Jedenfalls werden die Apparate immer so construirt, daß zuerst das flüchtige Ammoniak durch bloßes Erhitzen ausgetrieben wird, ehe man zur Zersetzung der fixen Salze Kalk zusetzt; wenigstens gilt dies ausnahmslos für die Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Da man in allen praktischen Fällen einen Ueberschuß von Kalk anwenden muß, so giebt es immer Unannehmlichkeiten durch Bildung von aus Kalkhydrat oder Kalksalzen bestehenden Krusten, welche sich an den Boden und die Seiten der Blase fest ansetzen. Dies ist besonders lästig bei direct gefeuerten Blasen und ist vermuthlich der Hauptgrund, warum viele Ammoniakfabriken die Gewinnung des fixen Ammoniaks unterlassen; aber diese Unannehmlichkeit wird ganz vermieden durch die von Grüneberg, Feldmann, Mallet u. A. construirten, später zu beschreibenden Apparate.

Man nimmt gewöhnlich an, daß im Augenblicke des Zusammentreffens eines Ammoniakfalzes, etwa Salmiak, mit Kalk Ammoniak frei und Chlor-

<sup>1)</sup> Journ. of Gas-Lighting, Oct. 1883.

calcium gebildet wird. Isambert widerspricht dieser Annahme, indem er anführt, daß die Reaction:  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaO} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  Wärme im Betrage von 10,9 Calorien absorbiert; wenn man den Kalk als Kestfalk anwendet, sollte man 7,55 Calorien für Bildung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  abziehen. Daher werde bei „gewöhnlicher“ Temperatur kein Ammoniak gebildet, nicht einmal im luftverdünnten Raume, sondern es entstehe die Verbindung  $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_2$ , bei deren Bildung 14 Calorien entwickelt werden, und welche ihr Ammoniak bei 180 bis 200° ausgiebt. Dies sei auch der Fall bei Baryt und Strontian, aber nicht bei Bleioxyd. — Ohne auf eine Discussion über die Gültigkeit dieser theoretischen Betrachtungen einzugehen, muß man constatiren, daß allerdings zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks aus obiger Mischung starkes Kochen nöthig ist; daß es nur durch lange Erhitzung ermöglicht wird (S. 91) und daß es viel besser bei verdünnten als bei concentrirten Flüssigkeiten angeht. Meist wird in der Praxis die Behandlung nicht bis zur absoluten Austreibung alles Ammoniaks ausgedehnt. Cox (a. a. O.) giebt an, daß in der von ihm geführten Fabrik das Gaswasser 15 Proc. des Gesamtammoniaks als fixes enthielt, wovon durch die Kalkbehandlung 5 Proc. gewonnen wurden und 10 Proc. verloren gingen. Aber ein solcher Verlust ist entschieden unnöthig groß; in derselben Versammlung führte Hepworth an, daß in seinem Falle 76,9 Proc. des Gesamtammoniaks durch bloßes Kochen, 20,5 Proc. durch Kalk ausgetrieben wurden und nur 2,6 Proc. im Abwasser verblieben, und selbst dieser anscheinende Verlust würde vermuthlich geringer gefunden worden sein, wenn man bei der Analyse Kalk statt Magnatron angewendet hätte, welches Cyanverbindungen z. zerlegen kann. In den deutschen Fabriken ist ebenfalls, wie wir bei der Beschreibung von Grüneberg's und Feldmann's Blasen sehen werden, der Verlust ganz unbedeutend. Der beste Beweis, daß Cox's Ergebnisse nicht dem gewöhnlichen Sachverhalte entsprechen, ist die tägliche Praxis der Ammoniakfodafabriken, deren meistes Ammoniak „fixes“ ist, und welche nicht existiren könnten, wenn sie eine entfernt so erhebliche Menge Ammoniak bei der Destillation verlore.

Zuweilen verursacht die Destillation mit Kalk ein unangenehmes Schäumen. Dies wird nach der Sociétés anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest (D. R.-P. Nr. 18773) durch suspendirtes Calciumcarbonat verursacht. Man soll deshalb, nachdem das flüchtige Ammoniak ausgetrieben ist, die Flüssigkeit vor Zusatz des Kalkes ein wenig ansäuern.

Spence und Siffon (E. P. Nr. 92, 1893) löschen den zur Austreibung des fixen Ammoniaks bestimmten Kalk in einem Rührgefäße mit heißer Ablauge von den Destillirblasen. Sie wollen dadurch an Wärme sparen und den in dieser Ablauge noch vorhandenen Kestfalk gewinnen und auch später weniger Ablauge haben.

Magnesia statt Kalk wird zur Zerlegung von Ammoniaksalzen im Großen nur dann verwendet, wenn man das Chlor des Salmiaks wiedergewinnen will — ein Problem, welches unaufhörlich in Angriff genommen wird, aber trotz seiner Wichtigkeit für die Ammoniakfodafabrikation noch nicht endgültig gelöst ist. Hierbei ist es natürlich eine unerläßliche Bedingung, die

Magnesia wiederzugewinnen, da ihr Preis nicht gestattet, sie wie Kalk zu opfern. Die Einzelheiten der vielen in dieser Richtung gemachten Versuche gehören nicht hierher, sondern in eine Beschreibung der Sodafabrikation. Es sei daher nur ganz kurz des sehr wichtigen Verfahrens von Péchiney & Co. (E. P. Nr. 9927, 1885) Erwähnung gethan, welches darauf beruht, daß die Zersezung von Salmiaklösungen durch Magnesia selbst beim Siedepunkte nur bei gewisser Concentration der Flüssigkeiten vollständig ist; daher construirten sie eine Blase, in welcher kein Dampf condensirt und keine Scheidung von Ammoniak und Wasser angestrebt wird, bis die Zersezung so weit gegangen ist, daß die gewöhnliche Dephlegmation angewendet werden kann<sup>1)</sup>.

Das an sich wohl hoffnungslose Verfahren der Destillation des Gaswassers mit Magnesia ist neuerdings wieder aufgegriffen und sind von d'Andria (E. P. Nr. 5762, 1888) und Chatfield (E. P. Nr. 6152, 1888) Patente darauf entnommen worden.

Nach dem englischen Alkali-Report 1891, Nr. 28, S. 88 benützt ein englisches Werk statt des Kalkes Aegnatron zum Austreiben des fixen Ammoniak. Das Verfahren ist sicherlich reinlich und Verstopfungen dürften bei seiner Anwendung kaum zu befürchten sein. Es ist aber doch sehr die Frage, ob man bei Anwendung der theuren, kauftischen Soda auf seine Kosten kommen wird, vorausgesetzt, daß man nicht Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vorher auf anderem Wege entfernt und das Natron lediglich zur Bindung der im Gaswasser vorhandenen Salzsäure, Schwefelsäure und Rhodanwasserstoffsäure benützt.

#### Art der Erhizung der Blafen.

Die Apparate zur Destillation von Gaswasser haben verschiedene Vorrichtungen zur Erhizung. Man kann sie entweder direct feuern, oder durch offene Dampfeinströmung, oder endlich durch indirecten Dampf erhizen. Zuweilen wird auch überhizter Dampf angewendet. Die Austreibung des Ammoniak durch bloßes Kochen, ohne Benutzung der fühlbaren und latenten Wärme der entwickelten Dämpfe, verbraucht sehr viel Zeit und Brennstoff. Daher wird jene Wärme bei allen neueren Apparaten zu der Vorwärmung von frischem Gaswasser und zum Austreiben der flüchtigen Ammoniaksalze benützt, wobei zugleich das Gas vom Wasserdampfe durch Dephlegmation befreit wird. Die Extraanschaffungskosten eines richtig construirten Apparates werden bald durch eine sehr große Brennstoffersparniß heimgebracht. Man hat eine außerordentlich große Anzahl von Typen von Apparaten für diesen Zweck erfunden, von denen einige weiter unten beschrieben werden sollen; das allgemeine Princip ist immer dasselbe wie bei der Rectification von Weingeist oder leichten Theerölen (Bd. I, S. 637 ff.).

Die beste Erhizungsart für Ammoniakblasen ist durch folgende, im Fabrikmaßstabe ausgeführte Versuche von Tidy<sup>2)</sup> ausgemittelt worden. Eine Menge von 7000 Gallonen Gaswasser brauchte

<sup>1)</sup> Abbildung und Beschreibung s. Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 483. —

<sup>2)</sup> Vergl. Ellery, Gas World 1895, p. 783; Chem.-Ztg. 1895, Rep., S. 206.

	Stunden	Procente der theoretischen Ausbeute
bei Erhitzung durch freies Feuer . . .	22	90
" " " indirecten Dampf . . .	18	92
" " " directen Dampf . . .	14	98,5

Dies beweist, daß die beste Erhitzungsweise die durch direct in die Flüssigkeit eingeblasenen Dampf ist, ohne Zweifel, weil dessen Wärme in dieser Art am unmittelbarsten ausgenutzt wird, und vielleicht noch mehr, weil der Dampf das Ammoniak mechanisch mit fortreißt.

### Sicherheitsventile.

Alle Ammoniakblasen, welche ohne Kalk arbeiten, sollten mit Sicherheitsventilen versehen sein — eine nicht selten unterlassene Vorsichtsmaßregel. Die Gasabführungsrohre verstopfen sich leicht durch kohlen-saures Ammoniak, was gefährliche Explosionen herbeiführen kann. Von solchen berichten Seidel<sup>1)</sup> und W. Smith<sup>2)</sup>. Diese Gefahr wird durch Anbringung eines Sicherheitsventiles auf der Blase vermieden.

### I. Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser.

Dieses Product, das in großen Mengen von Ammoniakfodafabriken nach Solvay's System verbraucht wird, wird durch eine einfache Destillation des Gaswassers hergestellt. Es bildet eine gelbliche, stark nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, welche etwa 15 bis 20 Proc. Gesamtammoniak enthält. Es dient gleichzeitig als Ausgangsmaterial zur Herstellung gewisser Ammoniaksalze, deren Gewinnung aus rohem Gaswasser zu umständlich wäre und namentlich wegen des Vorhandenseins von Cyan- und Rhodanverbindungen manche Schwierigkeiten bietet. Für kleinere Gasanstalten, denen eine weitgehendere Verarbeitung des Gaswassers nicht lohnen würde, empfiehlt sich auch aus anderen Gründen die Herstellung dieses Productes, namentlich wegen der Einfachheit der erforderlichen Apparatur, des Umgehens sämmtlicher Chemikalien und der Frachtersparniß beim Transporte auf weitere Entfernungen.

In der Regel arbeitet man bei der Herstellung des concentrirten Gaswassers ohne Kalkzusatz, darf aber dann ein hochgrädigeres Product, als wie erwähnt, nicht herstellen wollen, weil sonst leicht Verstopfungen der Rohrleitungen durch ausgeschiedenes kohlen-saures Ammoniak eintreten. Das fixe Ammoniak im Blasenrückstande kann man selbstverständlich auch in diesem Falle durch nachträglichen Kalkzusatz gewinnen. Will man auf stärkere Waare hinarbeiten, so muß man schon gleich zu Beginn der Destillation Kalk zugeben, um wenigstens das vorhandene kohlen-saure Ammoniak zu zerlegen. Man kann dann leicht ein Product von 20 bis 25 Proc. Gesamtammoniak erhalten, das hauptsächlich freies Ammoniak und Schwefelammonium enthält<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Hofmann's Bericht von der Wiener Ausst. I, S. 96. — <sup>2)</sup> Privat-Mittheilung. — <sup>3)</sup> Bergl. Arnold, Ammoniak u. Ammoniakpräparate S. 64.

Es sind eine Reihe von Apparaten für diesen Zweck beschrieben worden, von denen wir die bekanntesten und besten hier anschließend besprechen wollen.

### Solvay's Apparat.

Dieser (Fig. 22 a. f. S.) besteht aus einem Kessel *A*, der durch Zwischenwände *C* in beliebig viele Abtheilungen getheilt ist. Jede Abtheilung besitzt einen Behälter *E*, welcher mit der zunächst liegenden Abtheilung unten durch ein Rohr verbunden ist. Am oberen Theile jeder Zwischenwand ist ein Rohr *T* eingesetzt, das sich nach unten erweitert und die Dämpfe unter die Flüssigkeit im nächsten Behälter leitet. Die Feuerung befindet sich in *D*. Das Ammoniakwasser kommt aus dem Behälter *K*, geht zunächst in einen kleinen Behälter *G*, durch welchen der Zufluß in den Vorwärmer mittelst des am Hebel *R* sitzenden Ventiles und des Schwimmers *X* regulirt wird, und gelangt durch das Rohr *M* in den Kessel. Nehmen wir an, derselbe sei gleichmäßig bis *O* gefüllt. Entwickeln sich durch die Erwärmung der Flüssigkeit Dämpfe, z. B. in *B*<sup>2</sup>, so treten dieselben durch *T* aus und nehmen eine bestimmte Menge der in dem ringförmigen Raume zwischen *T* und *E*<sup>1</sup> befindlichen Flüssigkeit mit über den Rand von *E*<sup>1</sup> nach *B*<sup>1</sup>. Es ist somit eine bestimmte Menge Gaswasser aus *B*<sup>1</sup> und *B*<sup>2</sup> durch die in der Abtheilung *B*<sup>2</sup> entwickelten Dämpfe gelangt; ebenso schreitet die Flüssigkeit von der Abtheilung *B*<sup>2</sup> nach *B*<sup>3</sup> durch die hier entwickelten Dämpfe fort; sie gelangt schließlich nach *B*<sup>3</sup> und verläßt die letzte Abtheilung durch das Rohr *U*. Das Fortschreiten der Flüssigkeit hängt vorzüglich von dem passenden Verhältnisse der Durchmesser der Saugrohre *T* und der Gefäße *E* ab. Die in die letzte Kammer *B* gelangten Dämpfe treten durch das Rohr *V* in ein Schlangenrohr *J*, das durch Ammoniakwasser gekühlt wird, und werden nach dem Durchgange durch einen Wascher *Q* nach dem Absorptionsapparate geleitet. Der Schwimmer *X* regulirt den Zufluß des Gaswassers in den Kessel; er senkt sich um so mehr, je mehr sich die in dem Condensator befindliche Flüssigkeit durch die abziehenden Dämpfe erwärmt, und läßt eine um so größere Menge Gaswasser durch das Ventil *S* eintreten, je rascher die Destillation erfolgt. Wird die Feuerung unterbrochen, so entwickeln sich keine Dämpfe; der Inhalt der einzelnen Abtheilungen schreitet nicht mehr nach der Abflußkammer fort und der Flüssigkeitsspiegel im Kessel steigt; gleichzeitig hebt sich auch der Schwimmer, und das Ventil *S* schließt endlich den Zufluß des Gaswassers ganz ab. Der Apparat von *Solvay* ist besonders dazu bestimmt, schwache Ammoniakwässer auf einen Gehalt von circa 15 Proc. Ammoniak zu concentriren. Die bisher angewendeten Dimensionen des Apparates sollen nach einer Angabe von *Hanz* in 24 Stunden 12, 24 und 48 cbm Gaswasser von 2 bis 3° Bé. mit einem Brennmaterialaufwande von 27 bis 36 kg per Cubikmeter auf die angegebene Stärke concentriren. Das aus dem Rohre *U* heiß abfließende Wasser kann zum Vorwärmen kalten Gaswassers gebraucht werden.

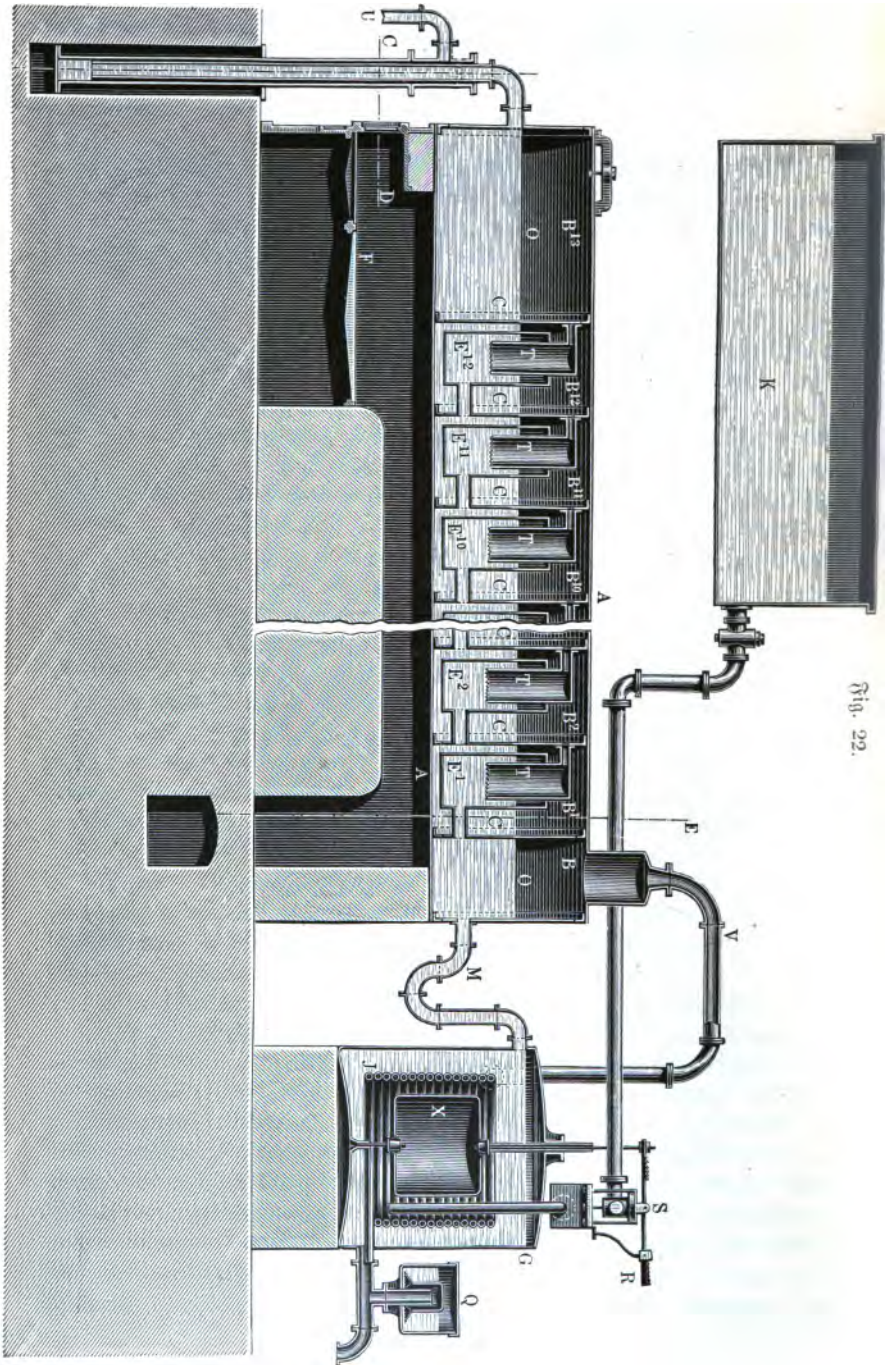
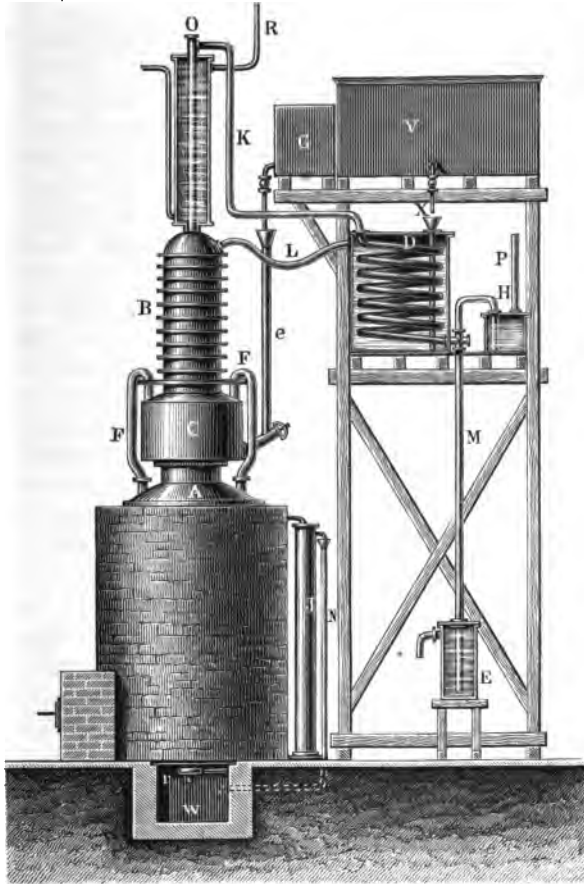


Fig. 22.

## Grüneberg's Apparat mit directer Feuerung.

Der Hauptvorthheil dieses Apparates besteht darin, daß eine Anlagerung von Kalkkrusten an der Heizfläche des Kessels verhütet wird und die Entfernung der Kalkrückstände ohne allen Zeitverlust ermöglicht ist. Er wird sich Fig. 23.

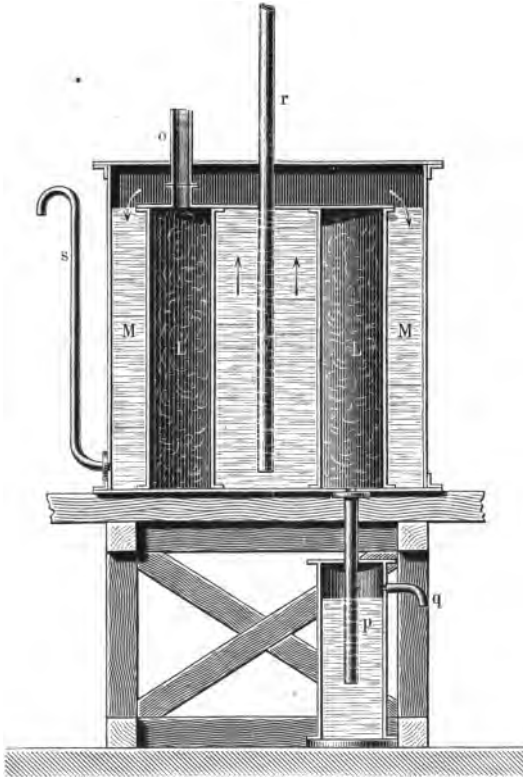


überall da vorzüglich eignen, wo man keinen Dampfkessel zur Verfügung hat. Seine Construction zeigt Fig. 23.

Die Dämpfe steigen durch ein Kühlrohr *O* in eine Kühlschlange im Gefäße *D*, wo sie sich zu Ammoniakflüssigkeit condensiren, welche in ein Gefäß *E* abfließt, während das uncondensirte Gas in ein Gefäß *H* geht, dessen Inhalt einen Wasserverschluß bildet. Das hier nicht condensirte Gas entweicht durch *P*. Das Gefäß *D* ist geschlossen; die darin befindliche Schlange wird durch

frisches Gaswasser gekühlt, das aus dem Reservoir *V* durch das Trichterrohr *X* einfließt. Das hier warm werdende Gaswasser geht durch *L* in die Colonne *B*. Das Kühlrohr *O* dient als Regulator der Concentration. Je mehr es dadurch abgekühlt wird, daß durch *K* kaltes Wasser in den es um-

Fig. 24.



gebenden Mantel geleitet wird, desto mehr Wasserdampf wird in *O* zu flüssigem Wasser condensirt, welches in die Colonne *B* zurückfließt, und desto concentrirtere Ammoniaklösung wird aus *D* ausfließen. Man kann also die Stärke des letzteren beliebig reguliren. Die Schlange *D* in Fig. 23, welche sich zuweilen durch KrySTALLISATION von kohlen-saurem Ammoniak verstopft, ist durch den in Fig. 24 versinnlichten Kühler mit inwendiger und auswendiger Kühlung ersetzt worden. *L* ist ein ringförmiges eisernes Gefäß, umgeben von einem äußeren *M*. Die ammoniakalischen Dämpfe treten bei *o* ein, condensiren sich in *L*, und die sich condensirende Flüssigkeit läuft bei *p* in einen Wassererschluß ab, aus dem sie bei *q* in die Versandtgefäße überläuft. Das Kühlwasser tritt durch *r* am Boden des Gefäßes ein, läuft über den Ringkühler *L* in den äußeren Raum *M* und fließt von diesem durch *s* ab.

#### Grüneberg und Blum's Apparat für Dampfheizung.

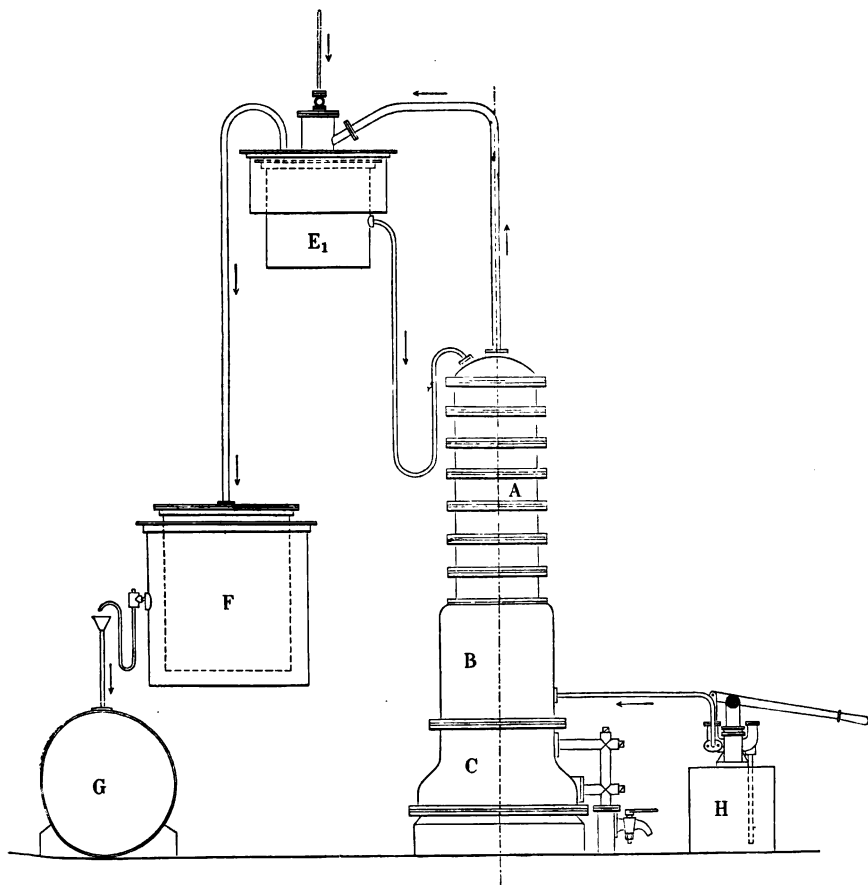
Der vorstehend beschriebene Apparat ist späterhin mehrfach verbessert und in der neuen Construction <sup>1)</sup> auch für Dampfheizung eingerichtet worden. Die

<sup>1)</sup> D. R. = P. Nr. 33 320, Berlin = Anhaltische Maschinenbau = Actiengesellschaft Martinitenfelde bei Berlin und Dessau.



im Abtreibapparate (Fig. 25) erzeugten Dämpfe gehen in ein cylindrisches Gefäß *E*, aus Guß- oder Schmiedeeisen, welches auf oder neben dem Abtreibapparate angebracht ist. Die obere Hälfte des Gefäßes (Rückflusfkühler *E*<sub>1</sub>) ist ein Dampfraum, um welchen herum ein Kühlgefäß angebracht ist, welches beständig mit frischem Wasser gefüllt wird und hierdurch die Dämpfe im Inneren abkühlt. Die untere Hälfte des Rückflusfkühlers ist voll von frischem

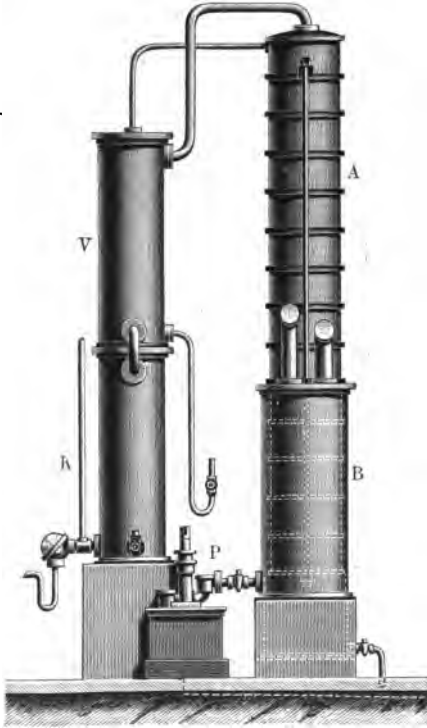
Fig. 25.



Ammoniakwasser aus dem Hochbehälter, welches durch die Ammoniakdämpfe vorgewärmt wird, auch die hier schon niedergeschlagenen Ammoniakdämpfe aufnimmt und mit diesen in die oberste Zelle des Apparates fließt. Die vorgekühlten Ammoniakdämpfe ziehen in der Pfeilrichtung weiter in den Hauptkühler *F* und werden hier ganz zu concentrirtem Gaswasser niedergeschlagen, welches aus einem Rohre mit Wasserverschluß in das eiserne Sammelgefäß *G* fließt.

Der Kühler *F* ist aus Eisenblech hergestellt und von einer eisernen Kühlschlange durchzogen, durch welche immerwährend von unten eintretendes Wasser fließt. Er steht in einem Wassergefäße, in welches ebenfalls immerwährend frisches Kühlwasser fließt, so daß alle Außenwände des Kühlers durch Wasser gekühlt werden. Im Inneren schlagen sich die Ammoniakdämpfe nieder und bilden concentrirtes Ammoniakwasser, welches durch ein Schwammhalbrohr in das Sammelgefäß *G* fließt, um von hier aus entweder (bei großem Betriebe) direct in Transportgefäße zum Versandt, oder aber in besondere Aufbewahrungsvorräthe abzulassen zu werden.

Fig. 26.



concentrirtes Ammoniakwasser von  $17^{\circ}$  B $\acute{e}$ . (= 17 Proc. Ammoniak bei  $15^{\circ}$  C.) 2,3 cbm Wasser von  $13^{\circ}$  C. Die innere Einrichtung der Colonne zu diesem Apparate werden wir später kennen lernen.

### Hirzel's Apparat.

Der von Hirzel construirte Apparat besteht aus einer Destillircolonne *A* (D. R.-P. Nr. 64367, Fig. 26), einer Kaltmischcolonne *B* mit Kaltmischpumpe *P*, einem Vorwärmer *V* und Kühler *K*. Die Arbeitsweise ist ähnlich wie in dem vorigen Apparate, nur daß hier das vorgewärmte Ammoniakwasser von oben in die Destillircolonne eingeführt wird und in dieser das meiste flüchtige Ammoniak abgibt, bevor es in die Kaltmischcolonne zum Austreiben des fixen Ammoniafs gelangt. Der Apparat eignet sich vorzüglich für kleinere

Gasankalten, weil er sowohl continuirlich als auch periodisch betrieben werden kann, wenig Raum und Dampf beansprucht und wegen seines gefahrlosen Betriebes nur geringer Wartung bedarf. Für die kleinsten Apparate mit einer stündlichen Leistung von 100 Liter Gaswasser ist keine große Dampfanlage erforderlich und genügt ein ganz kleiner Niederdruckkessel von nur 1 qm Heizfläche.

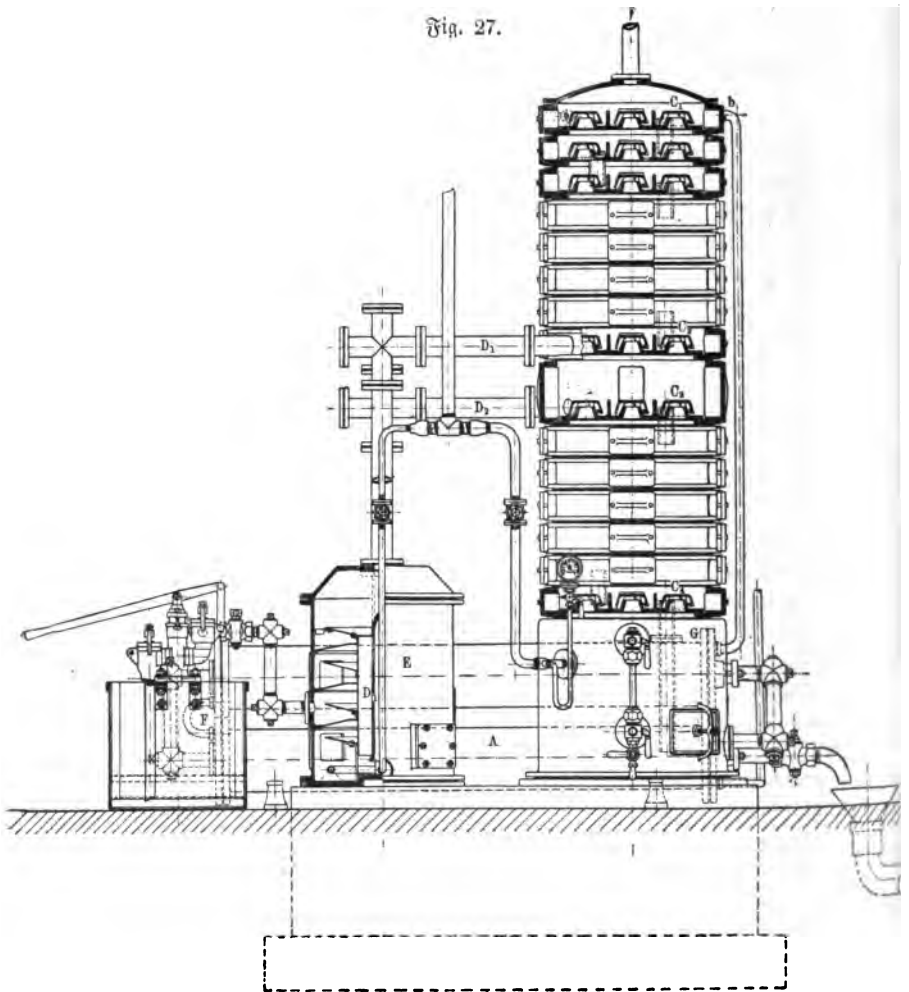
#### Apparat der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft.

Dieser Abtreibeapparat (Fig. 27 a. f. S.) besteht aus einer aus Einzelzellen zusammengefügten Säule  $C_1$  bis  $C_4$  mit Untersatz  $G$ , einem Mischgefäß  $E$ , einem Kalkkasten  $F$  mit Kalkmilchpumpe und einem Vorwärmer  $A$ . Das in dem Abtreibeapparat zu verarbeitende Rohwasser wird diesem aus einem Hochbehälter zugeführt. Die Menge des diesem Behälter entnommenen und dem Apparate in einer Zeiteinheit zugeführten Wassers wird an einer Maßlatte, Fig. 28 (S. 129), deren Zeiger durch einen, im Hochbehälter sich mit dem Wasserspiegel auf- und abbewegenden Schwimmer beeinflusst wird, abgelesen. Nach dieser Zuflußmenge wird die erforderliche Kalkmenge zur Zersetzung der festen Ammoniakverbindungen bemessen. Von dem Hochbehälter fließt das Rohwasser zunächst durch den Vorwärmer  $A$ , in welchem dasselbe durch das abfließende abgetriebene Wasser vorgewärmt wird (D. R.=Muster-schutz Nr. 51 728). Das vorgewärmte Wasser tritt bei  $b$  in die oberste Zelle  $C_1$  der Abtreibe Säule, in der es von Zelle zu Zelle abwärts fließt. Bei Zelle  $C_2$  ist das Rohwasser so heiß geworden, daß das freie Ammoniak flüchtig geworden ist und vermischt mit dem von unten kommenden Dampf nach den oberen Zellen aufsteigt. Um die in dem Ammoniakwasser enthaltenen festen Ammoniakverbindungen zu lösen, muß das abzutreibende Wasser mit Kalk versetzt werden. Dies geschieht in dem Mischgefäße, in welches das Wasser auf seinem weiteren Wege von Zelle  $C_2$  durch das Rohr  $D_1$  eingeführt wird. In dieses Gefäß wird in gewissen Zeiträumen mittelst der Kalkmilchpumpe aus dem daneben stehenden Kalkkasten  $F$  die während des Betriebes festzustellende Menge Kalkmilch gepumpt, welche durch den in dem Gefäße  $E$  befindlichen Mischapparat (D. R.=M. Nr. 50 785) mit dem abzutreibenden Wasser innig vermennt wird. Hierdurch werden die festen Verbindungen des Ammoniaks gelöst. Das Ammoniak steigt in Blasen aufwärts und bringt das Wasser in wallende Bewegung. Eine am Boden liegende Dampf Schlange unterstützt diese Bewegung und verhindert, daß die schweren Verbindungen des Kalkes sich am Boden festsetzen. Die Mischvorrichtung besteht aus einer Anzahl Scheiben, welche an einem in der Mittellage des Gefäßes  $E$  eingesetzten Rohre befestigt sind. Diese Scheiben zwingen das Wasser, beim Aufsteigen einen Zickzackweg zu nehmen und durch das Rohr wieder nach unten zu fließen, um von Neuem, mit Kalkmilch gemengt, denselben Weg zurückzulegen. Die durch die lebhafteste Bewegung des Wassers erzielte innige Mischung giebt dem Kalk Gelegenheit, das Ammoniak vollständig frei zu machen. Das letztere, sowie das mit Kalk

gemengte Wasser steigt durch das Rohr  $D_2$  nach Zelle  $C_3$  der Hauptsäule. Das Ammoniak steigt nach oben, während das Wasser, dem von unten kommenden Dampfe entgegen, nach unten fließt.

Auf diesem Wege des Wassers kommt dasselbe von Neuem mit Dampf, welcher in den Untersatz ( $G$ ) direct eingeführt ist, in Verührung. Hierbei

Fig. 27.



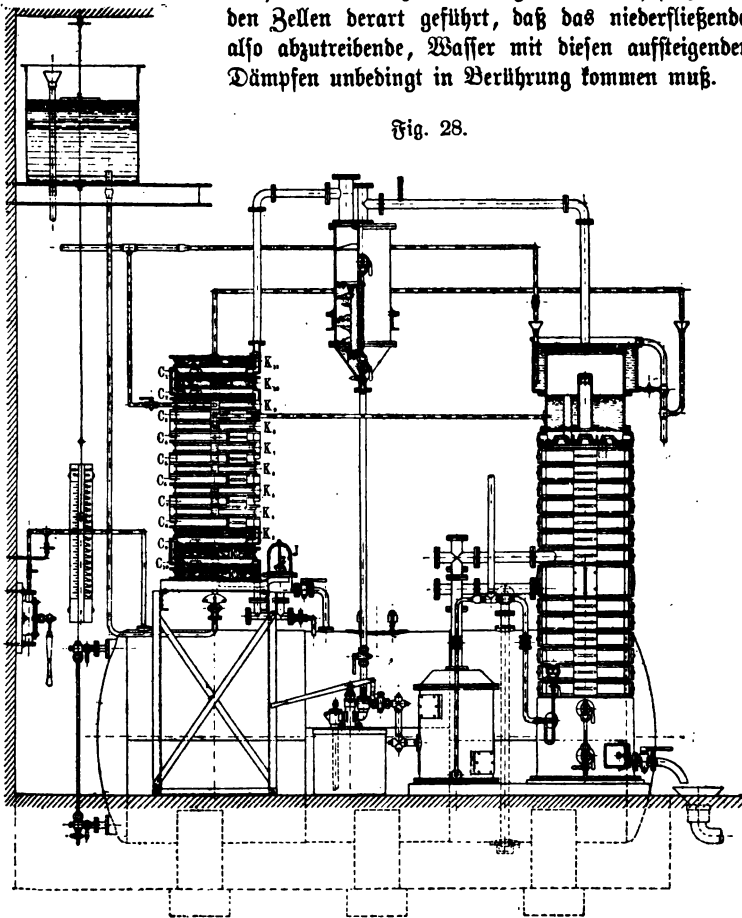
werden aus dem abfließenden Wasser die letzten Spuren von Ammoniak entfernt, so daß das abgetriebene Wasser höchstens 5 Thle., meistens jedoch nur 2 Thle. in 100 000 Thln. enthält.

Der Abfluß des abgetriebenen Wassers erfolgt durch den Vorwärmer, wobei die vorbeschriebene Abgabe der Wassermärme an das zufließende Koh-

wasser erfolgt; das Wasser wird einer Klärgrube zugeführt, in welcher sich der darin enthaltene Kalk und die sonstigen festen Stoffe absetzen können, so daß aus dieser Grube nur geklärtes Wasser abfließt.

Die Anordnung der Einzelzellen in der Säule ist so getroffen, daß das abzutreibende Wasser einen vorgeschriebenen Weg durch die Zellen machen muß, so daß die volle Fläche der Zelle zur Ausnutzung gelangt. Der aufsteigende Dampf (Ammoniakgas mit Wasserdampf gemischt) wird durch eine Reihe von mit Hauben abgedeckter Rohrstützen in den Zellen derart geführt, daß das niederfließende, also abzutreibende, Wasser mit diesen aufsteigenden Dämpfen unbedingt in Verührung kommen muß.

Fig. 28.



Die Herstellung des verdichteten Ammoniakwassers vollzieht sich in der Weise, daß das den Abtreibeapparat verlassende Gemisch von Ammoniak und Wasserdampf in einem Kühler gekühlt wird und das Ammoniak sich in dem sich hierbei niederfallenden Wasser löst. — Um die Menge der übertretenden Wasserdämpfe regeln zu können, wird auf dem Abtreibeapparat ein Rückfluß-

Kühler angeordnet, welcher je nach der Menge des durchfließenden Kühlwassers mehr oder weniger Dämpfe zu Wasser verdichtet, welches unmittelbar in den Abtreibeapparat zurückfließt. Je mehr Wasser so zurückgehalten wird, desto weniger wird in den folgenden Kühler gelangen und desto ammoniakreicher bzw. hochprocentiger wird das verdichtete Ammoniakwasser ausfallen.

Da aber auch die Kohlensäure mit übertritt, so verbindet sich diese bei zunehmender Abkühlung wieder mit dem Ammoniak zu kohlen-saurem und doppelkohlen-saurem Ammoniak, welches sich in Form von Krystallen ausscheidet und durch Verstopfung der Apparate leicht die Arbeit stören und auch beim Versandt große Unannehmlichkeiten bereiten kann. Besonders im kalten Winter schließen sich die Krystalle zu großen Klumpen zusammen. Um dies zu verhüten, leiten wir die den Abtreibeapparat verlassenden Gase durch einen Kohlensäurewäscher, in welchem sie auf Schlangenwegen durch Kaltmilch streichen, welche einen Theil der Kohlensäure an sich reißt. Durch entsprechende Zuführung frischer Kaltmilch ist man in der Lage, den Kohlensäurebestand so herabzumindern, daß die Bildung von Krystallen im Kühler und Sammelgefäß ausgeschlossen ist.

Der abgestumpfte Kalk fließt nach dem Abtreibeapparat, in welchem das vom Kalk aufgenommene Ammoniak wieder abgetrieben wird. Diese Anordnung ist durch D. R.-P. Nr. 86 228 geschützt. In Fig. 28 ist unter anderem die Einrichtung des Kohlensäurewäschers dargestellt; die größtmögliche Ausnutzung des Kalkes wird dadurch gewährleistet, daß die durch die Dampf- und Ammoniakblasen mit nach oben gerissene Kaltmilch durch das innere Rohr nach dem unteren Theile des Kohlensäurewäschers zurückgeführt und erneut mit Kohlensäure in Berührung gebracht wird. Die lebhafteste Bewegung in dem Wäscher verhindert das Festsetzen größerer Mengen des kohlen-sauren Kalkes und sind bei richtiger Betriebsführung Verstopfungen an dieser Stelle ausgeschlossen. Das den Kohlensäurewäscher verlassende, kohlen-säurearme Gasgemenge gelangt nun in den Kühler, wo die oben erwähnte Lösung des Ammoniaks ohne Störung erfolgt.

Diese Zellenkühler haben gegenüber den Doppelkühlern den Vorzug, daß die Innenflächen nur von rohen Gußwänden gebildet werden und daß Schrauben und alles Schmiedeeisen aus dem Inneren fern gehalten sind. Sie erfordern fast nur den zehnten Theil an Kühlwasser, wie die früher üblichen Kühler. Es ist mit einem solchen Kühler, in Verbindung mit einem Kohlensäurewäscher, Ammoniakwasser von 32,1 Proc.  $\text{NH}_3$ -Gehalt hergestellt worden, ohne daß eine Krystallbildung beobachtet werden konnte; es ist jedoch nicht zu empfehlen, so hochprocentiges Wasser laufend anzufertigen, sondern sich mit einem Ammoniakgehalte von 20 bis höchstens 25 Proc. zu begnügen. Der Kühler besteht (Fig. 28) aus einer Anzahl Ammoniakzellen ( $C_1 C_2 C_3$ ) mit eingegossenen Tauchwänden und einer Anzahl Kühlzellen ( $K_1 K_2 K_3$ ), welche so eingeschaltet sind, daß die untere Kühlzelle das in der Ammoniakzelle niedergeschlagene Wasser und die obere Kühlzelle die über dem Wasser sich befindenden, noch nicht niedergeschlagenen Dämpfe und das noch nicht gelöste Ammoniak kühlt.

Die Gase und das verdichtete Wasser durchfließen den Apparat von Zelle

zu Zelle abwärts dem unten eintretenden Kühlwasser entgegen; in Folge der zunehmenden Kühlung und wiederholten Tauchung werden schließlich die letzten Spuren des Ammoniaks von Wasser aufgenommen. Das verdichtete Ammoniakwasser verläßt endlich durch den Auslauf *z* unter der Glasglocke *J* den Apparat, um in einem Sammelgefäße (Fig. 28) oder bei kleineren Anlagen in Fässern (Fig. 29) aufgespeichert zu werden.

In Anlagen, bei denen ein Kohlensäurewäscher noch nicht eingeschaltet ist, genügt zur Beurtheilung der Verdichtung die Beobachtung eines in den Auslauf *z* eingefesteten Aräometers. Zeigte dasselbe zu wenige Beaumé-Grade, so wurde der Rückflußkühler stärker gekühlt; bei zu starkem Wasser wurde weniger gekühlt.

Bei Anwendung des Kohlensäurewäschers, welcher einen nicht unbedeutlichen Theil der Kohlensäure entfernt, verliert das verdichtete Wasser entsprechend an Gewicht und es machen sich besonders bei Inbetriebsetzung der Anlage öftere Bestimmungen des Procentgehaltes nöthig, bis man bei gleichmäßiger Betriebsweise das richtige Verhältniß zwischen Procentgehalt und Beaumé-Graden gefunden hat, so daß für den Arbeiter die Einhaltung der letzteren genügt; es ist jedoch zu empfehlen, hier und da durch Bestimmungen des Procentgehaltes die Arbeit zu überwachen. Diese Bestimmungen sind leicht auszuführen und können bei einiger Uebung auch von den Arbeitern vorgenommen werden.

Nach dem Geschäftsberichte der Rixdorfer Gasanstalt für 1898 ergibt sich folgende Rentabilität einer kleinen Anlage mit diesem Apparate:

Die Anlage war an 195 Betriebstagen in Benutzung und wurden 1 035 450 kg Roh-Ammoniakwasser von durchschnittlich 2,3 bis 3° B<sub>e</sub>. verarbeitet.

Gewonnen wurden 68 059 kg concentrirtes Wasser, enthaltend 15 430,66 kg NH<sub>3</sub>, demnach hatte das erzeugte concentrirte Wasser eine durchschnittliche Stärke von 22,52 Proc. NH<sub>3</sub> (100 kg Rohwasser gaben nach Vorstehendem also 6,57 kg concentrirtes Wasser). Der Erlös aus dem Verkaufe des concentrirten Ammoniakwassers betrug 8 697,72 Mk. und stellt sich demnach der durchschnittliche Verkaufspreis von 1 kg NH<sub>3</sub> auf 56,37 Pf.

Dieser Einnahme stellen sich die folgenden Ausgaben für Betriebskosten und Amortisation entgegen:

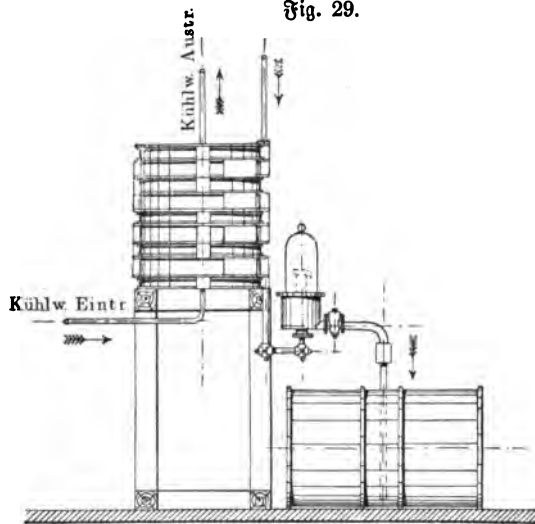


Fig. 29.

## a) Betriebsunkosten:

Kosten für Verarbeitung von 100 kg Rohwasser.

1. Betriebslöhne . . . . .	1 855,24	Mk.		
2. Löhne für Kalklöschern . . . . .	19,65	"		
3. Löhne für Ausräumen der Kalkschlammgrube . . . . .	43,37	"		
	<u>1 918,26</u>	Mk.	1 918,26	Mk. 18,53 Pfg.
4. für Kalk . . . . .	420,36	"	4,06	"
5. für den Dampfverbrauch . . . . .	497,25	"	4,80	"
6. für Kühlwasser und den Gas- verbrauch des Motors zum Antriebe der Pumpen . . . . .	136,50	Mk.		
7. für Schmiermaterial zum Motor . . . . .	58,50	"		
	<u>195,—</u>	Mk.	195,—	" 1,88 "
8. für Beleuchtung . . . . .	136,18	"	1,31	"
9. für Chemikalien und Glasfächer . . . . .	12,50	"	0,12	"
10. für chemische Untersuchungen . . . . .	51,20	"	0,49	"
11. für Kalkschlamm-Abfuhr . . . . .	75,—	"	0,72	"
12. für Talg . . . . .	3,50	"	0,03	"
13. für Gummidichtungen . . . . .	22,36	"	0,21	"
14. für ein Ersatz-Thermometer . . . . .	10,50	"	0,10	"
	<u>Summa a)</u>		<u>3 342,11</u>	<u>Mk. 32,25 Pfg.</u>

## b) Zinsen und Amortisation:

1. für Zinsen 5 Proc. vom Werth der An- lage, einschließlich der Gebäude, das sind 5 Proc. von 10 960,73 Mk. . . . .	=	548,04	Mk.	5,29	Pfg.
2. für Amortisation 20 Proc. vom Werthe der Apparate und Rohrleitungen, das sind 20 Proc. von 6831,64 Mk. =		<u>1 366,33</u>	"	<u>13,23</u>	"
		<u>Summa b)</u>	<u>1 914,37</u>	<u>Mk. 18,52</u>	<u>Pfg.</u>

## Zusammenstellung:

I. Einnahme . . . . .				8 697,72	Mk.
II. Ausgaben:					
a) Betriebsunkosten . . . . .		3 342,11	Mk.		
b) Zinsen und Amortisationen . . . . .		1 914,37	"		
		<u>5 256,48</u>	Mk.	<u>5 256,48</u>	"
				<u>Ueberschuß:</u>	<u>3 441,24</u>
					Mk.
Für 100 kg verarbeitetes Rohwasser betragen die Kosten der Concentration:					
a) Betriebsunkosten . . . . .		32,25	Pfg.		
b) Zinsen und Amortisation . . . . .		18,52	"		
		<u>Summa</u>	<u>50,77</u>	<u>Pfg.</u>	



Wäre die gesammte Production an Roh-Ammoniakwasser von 1 113 268 kg verarbeitet worden, so hätten die Kosten für Concentration 5 652,06 Mk. betragen; diesen Ausgaben ständen Einnahmen im Betrage von 9 351,45 Mk. gegenüber, so daß bei Verarbeitung des gesammten rohen Ammoniakwassers ein Ueberschuß von  $9\,351,45 \text{ Mk.} - 5\,652,06 = 3\,699,39 \text{ Mk.}$  sich ergeben hätte.

Rechnet man den Ueberschuß auf 100 kg verarbeitetes rohes Ammoniakwasser um, so ergibt sich, daß die reine Einnahme nach Abzug aller Unkosten für 100 kg Roh-Ammoniakwasser 33,22 Pfg. beträgt, während für das rohe Wasser nur 25 Pfg. pro 100 kg erzielt worden sind.

#### Bei der Ammoniakfodafabrikation verwendete Apparate.

Die Mutterlaugen von der Ammoniakfodafabrikation enthalten den weitaus größeren Theil des Ammoniak als „fixes“, nämlich als Chlorammonium, ein wenig auch als Sulfat. Ein weit kleinerer, immerhin noch ganz beträchtlicher Theil des Ammoniak ist als „flüchtiges“, nämlich in Form von Ammoniumcarbonat, vorhanden. Es muß in allen Fällen so gearbeitet werden, daß zunächst das letztere für sich ausgetrieben und darauf das fixe Ammoniak durch Kalkzusatz frei gemacht und abdestillirt wird. Ferner kommt es darauf an, beide Arten von Ammoniak in möglichst concentrirter Form, möglichst frei von Wasserdampf, zu erhalten. Das Ammoniak wird aber nie in Form eines flüssigen Condensates gebracht, sondern immer in Gasform in die Fabrikation zurückgeführt, d. h. in Kochsalzlösung absorbiert.

Die Lösung dieser Aufgabe, wenn auch größtentheils mit derjenigen der eigentlichen Ammoniakfabrikation zusammenfallend, erfordert doch ganz eigenartige Apparate, von denen viele Abarten construirt worden sind. Dieser Gegenstand gehört aber thatsächlich nicht in die Ammoniak-, sondern in die Sodafabrikation, es sei daher auf die ausführliche Behandlung der bei dieser verwendeten Destillationsapparate in Lunge's Handb. d. Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. III, S. 95 ff., verwiesen.

#### Schlußbemerkungen.

Die Beseitigung bei der Fabrikation etwa auftretender übler Gerüche, sowie der Fabrikabwässer werden wir später kennen lernen.

Die Werthbestimmung des concentrirten Ammoniakwassers geschieht durch Destillation einer gemogenen Menge, genau wie dies für das rohe Gaswasser beschrieben worden ist (S. 88 ff.). Die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft giebt dafür folgendes vereinfachtes Verfahren an:

10 ccm verdichtetes Wasser werden mit der 10 ccm-Pipette in einen Meßkolben für 500 ccm gebracht und bis zur Marke mit destillirtem Wasser angefüllt, der Stöpsel aufgesetzt und durch Umschwenken gut gemischt.

Hiervon werden mit der 50 ccm = Pipette 50 ccm, also = 1 ccm verdichteten Wassers in den Kochkolben gebracht und mit 20 ccm Normalsäure mittelst der 20 ccm = Säurepipette versetzt. Hierauf wird nach Aufsetzen eines kleinen Glasrichters auf den Kochkolben durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Kochen die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und die Flüssigkeit durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gekühlt.

Nach Zusatz einiger Tropfen Natriumsulfatlösung wird aus der Bürette Normallauge so lange tropfenweise zufließen gelassen, bis die gelbe Farbe in Roth übergeht. Die hierzu nöthigen Cubikcentimeter Lauge werden von 20 ccm Säure abgezogen und auf folgende Weise in Rechnung gebracht:

Angenommen, es wäre dieser Unterschied =  $a$  ccm, so beträgt der Ammoniakgehalt des untersuchten Wassers:

$$\frac{a \times 1,7}{\text{specifisches Gewicht}} = \text{Gewichtsprocente NH}_3.$$

Das specifische Gewicht wird mittelst des Aräometers bestimmt.

Beispiel: Das specifische Gewicht eines verdichteten Wassers wurde mit dem Aräometer zu 1,0516 gefunden, entsprechend 7,2 Beaumé = Grad. 10 ccm dieses Wassers wurden in der oben beschriebenen Weise verdünnt, hiervon 50 ccm in dem Kochkolben mit 20 ccm Normal = Schwefelsäure versetzt, gekocht, gekühlt, mit Natriumsulfatlösung versetzt und mit Normallauge zurücktitrirt. Hierzu waren 5,8 ccm Lauge erforderlich, es wurden daher 20 — 5,8 = 14,2 ccm Säure vom Ammoniak gebunden.

Der Ammoniakgehalt des Wassers beträgt somit:

$$\frac{14,2 \times 1,7}{1,0516} = 22,9 \text{ Proc.}$$

## II. Fabrication von Salmiakgeist.

Während wir die Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser als die einfachste Bearbeitungsweise des Gaswassers bezeichnen dürfen, ist die Fabrication des Salmiakgeistes, namentlich des weißen, chemisch reinen Productes, als die complicirteste anzusehen. Seit der Verbrauch an Salmiakgeist in der Kälteindustrie große Dimensionen angenommen hat, wird auch die Herstellung desselben im größten Maßstabe betrieben und sie wirft zur Zeit zweifellos den größten Gewinn von sämmtlichen Bearbeitungsweisen des Gaswassers ab.

Früher wurde Salmiakgeist meist durch Destillation von Salmiak mit gelöschtem Kalk dargestellt; dies geschieht noch manchmal für analytische Zwecke, aber auch hier viel seltener als aus dem billigeren Ammoniumsulfat. Bei Anwendung des letzteren arbeitet man gewöhnlich in einer gußeisernen Blase, welche ein Rührwerk besitzt, um die Umhüllung des Ammoniumsulfats durch Krusten von Gyps zu verhindern. Doch wird heutzutage selbst aus Sulfat wenig Salmiakgeist gemacht, da man diesen leicht unmittelbar aus Gaswasser durch eine oder zwei Destillationen darstellen kann.

Wenn man Salmiakgeist direct aus Gaswasser oder anderem Ammoniakwasser macht, welches im Wesentlichen Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium enthält, so muß man von vornherein eine genügende Menge Kalk zusetzen, um die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. Dies kann, wie wir gesehen haben, durch Krustenbildung an den Kesselwänden viele Unannehmlichkeiten machen, was daher durch besondere Mittel verhindert werden muß. Zur Darstellung von weißem und reinem Salmiakgeist muß man auch die emphysematischen Substanzen zurückhalten oder zerstören. Meist geschieht dies mittelst Filtration durch frisch geglähte Holzkohle. Manche schlagen als bequemer ein Durchleiten der Dämpfe durch ein fettes Del vor, welches die theerigen Substanzen zurückhält und davon durch Erhitzen theilweise wieder befreit werden kann; andere destilliren die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat. Aber diese Mittel wendet man in der Praxis kaum an, da sie wirklich viel beschwerlicher und theurer als die Anwendung von Holzkohle sind, welche man durch Ausglühen lange Zeit immer wieder brauchbar machen, und schließlich immer noch als Brennmaterial nützlich verwenden kann.

Nach Watson Smith (Privatmittheilung) ist es jedenfalls anzurathen, auch wenn man Salmiakgeist als Hauptproduct machen will, daneben ein wenig schwefelsaures Ammoniak darzustellen, weil das zuerst bei der Destillation entweichende Gas etwas Theer u. dergl. mit fortreißt und daher besser noch nicht für Salmiakgeist aufgefangen wird. Natürlich wird dies bei den unten zu beschreibenden neueren Apparaten fortfallen. Wir übergehen die veralteten Verfahren, welche auf vorgängiger Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser und dergleichen als Zwischenproduct beruhen und wenden uns gleich zu den neueren, welche direct aus rohem Gaswasser auf Salmiakgeist arbeiten.

Die Fig. 30 (a. f. S.) giebt eine Vorstellung von dem Apparate von Elvers und Müller-Pack, welcher zur Darstellung von Ammoniakflüssigkeit direct aus Gaswasser dient. Es ist hier absichtlich nicht die ursprüngliche Zeichnung wiedergegeben worden, welche etwas schwer verständlich ist, sondern die einzelnen Theile sind mehr aus und neben einander gelegt worden, um ein deutliches Bild zu geben. Es sind daher auch alle Träger, Unterstüßungsmauern u. c. fortgelassen und selbst die Einmauerung und Heizung des ersten Kessels nur angedeutet worden. *A* und *A'* sind zwei eiserne Walzenkessel, von denen *A'* seitlich über *A* aufgestellt ist; nur *A* wird durch eine Feuerung direct geheizt. Auf *A* sitzt ein Dom, an welchem das Luftventil *v* (zur Verhütung des Zusammendrückens durch den äußeren Luftdruck beim Erkalten) und das Gasrohr *a* angebracht sind. Letzteres führt erst aufwärts, dann wieder abwärts und tritt nahe am Boden in *A'* ein, wo es sich in ein den ganzen Boden entlang laufendes, perforirtes Rohr fortsetzt, durch welches die Dämpfe aus *A* in *A'* einströmen. Die Flüssigkeit aus *A'* kann man durch das weite, mit einem Ventil versehene Rohr *m* nach *A* laufen lassen; eine (in Fig. 30 nicht sichtbare) Auspußvorrichtung gestattet, dieses Rohr stets von Schlamm klar zu halten. Die Gase und Dämpfe aus *A* steigen durch *b* erst aufwärts, dann abwärts in das Gefäß *B* bis 30 cm vom Boden derselben; die in *B* condensirte Flüssigkeit läuft durch *l* nach *A'* unter dem Spiegel

der Flüssigkeit ein. Von *B* gelangen die Gase in die Kühlschlange *C*, und durch *c* in den geschlossenen Kasten *D*. Aus diesem kann man die con-

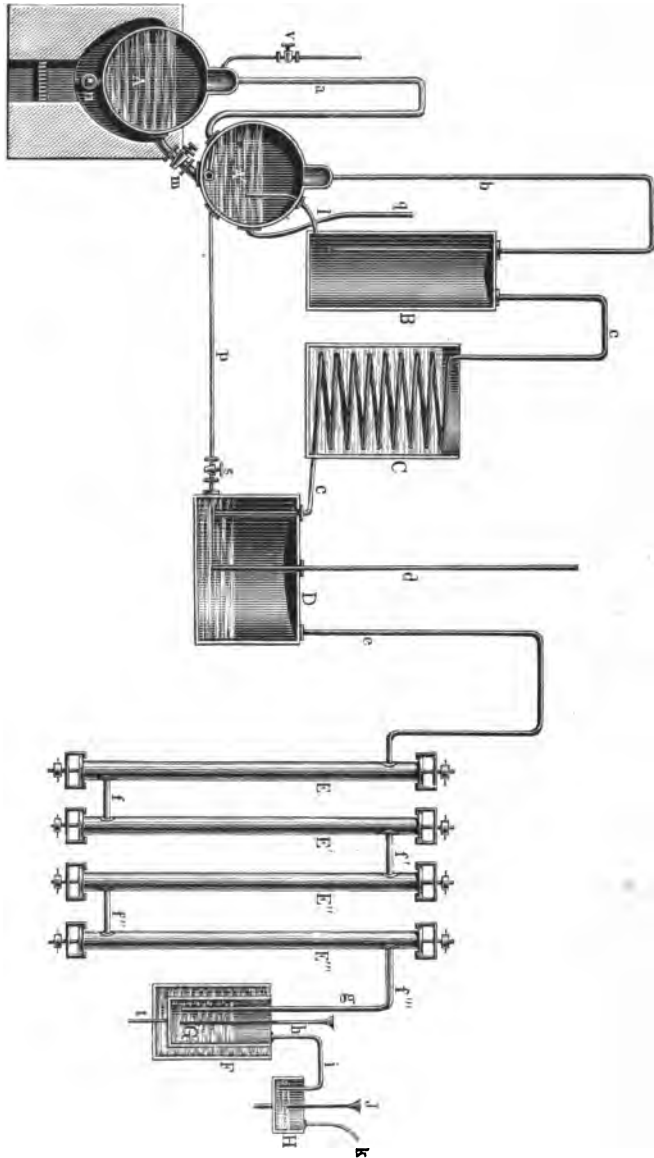


Fig. 30.

denstrte Flüssigkeit durch den Hahn *s* und das Rohr *p* nach *A* zurückfließen lassen. *D* trägt noch ein Sicherheitsrohr *d* und ein Rohr *e* zur Abführung der uncondensirten Gase. Diese, welche jetzt schon größtentheils vom Wasser

befreit sind, gelangen nun in die vier gußeisernen Röhren  $EE'E''E'''$ , welche durch die Röhren  $ff'f''$  abwechselnd oben und unten verbunden sind; sie sind an beiden Enden offen, aber durch mit Schraubenbügeln angebrückte Platten dicht verschlossen. Aus  $E'''$  gelangt das Gas durch  $f'''$  und  $g$  in das bleierne Absorptionsgefäß  $G$ , welches in dem Kaltwasserbade  $F$  steht; auch hier ist ein Sicherheitsrohr  $h$  und ein Ablagrohr  $t$  vorhanden. Das übrige Gas gelangt durch  $i$  in ein kleineres Absorptionsgefäß  $H$ , mit Sicherheitsrohr  $J$ , und das Rohr  $k$  führt endlich das nicht condensirbare Gas aus dem Bereiche der Fabrik heraus.

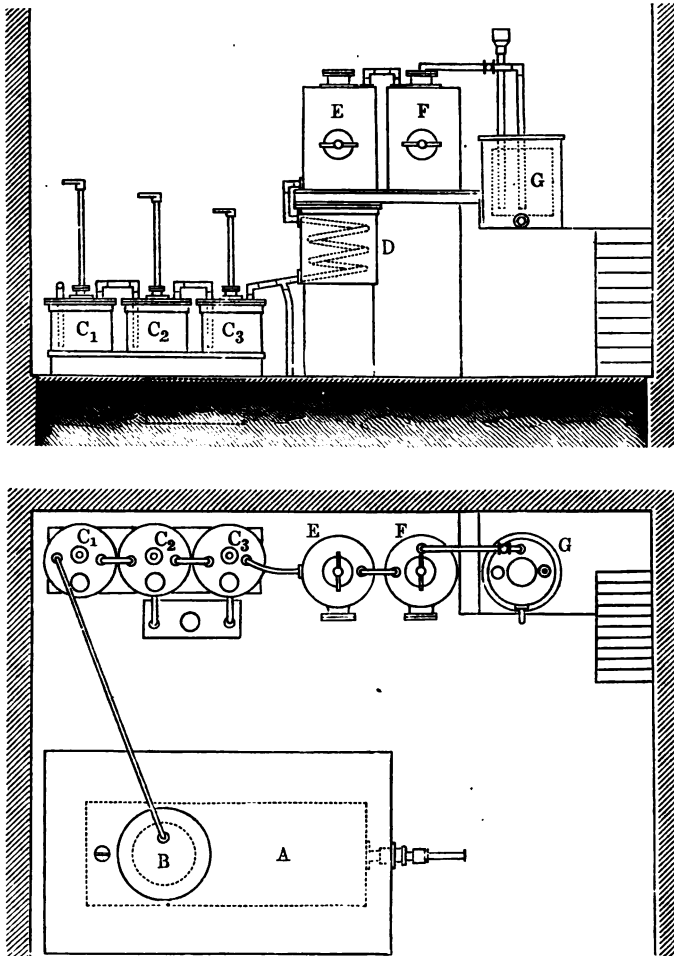
Man füllt zuerst den Kessel  $A'$  durch das Rohr  $q$  von einem höher gelegenen Absorptionsgefäße mit etwa 1000 Liter Gaswasser, wozu gleich eine zur Zersetzung desselben hinreichende Menge Kaltmilch durch eine besondere Oeffnung gesetzt wird. Der Schieber  $m$  wird geöffnet, die Kühler  $C$  und  $F'$  mit kaltem Wasser beschickt, die Röhren  $E$  bis  $E'''$  mit frisch ausgeglühter Holzkohle in nußgroßen Stücken gefüllt und die Deckel angeschraubt. In das Gefäß  $G$  bringt man 60 bis 65 Liter Wasser, in  $H$   $\frac{1}{2}$  Liter. Sobald die mit Kalk gefüllte Flüssigkeit aus  $A'$  durch  $m$  nach  $A$  geflossen ist, schließt man  $m$  und fängt an zu heizen. Die Feuergase gehen unter einer Hälfte des Kessels hin, kehren unter der anderen zurück und gehen dann in den Schornstein. Sobald der Inhalt von  $A$  zu sieden anfängt, wird zunächst die Luft ausgetrieben und streicht in Blasen durch das Wasser  $G$  und  $H$ ; der Kessel  $A'$  und die Leitungsröhren füllen sich mit Dampf und erwärmen sich. Man läßt nun Gaswasser aus  $q$  in den Kessel  $A'$  einfließen. Durch die dabei erzeugte Abkühlung wird die in  $D$  befindliche Flüssigkeit durch  $e$  und  $b$  nach  $A'$  zurückgesaugt; zugleich tritt Luft durch  $d$  ein. Wenn 1000 Liter Gaswasser nach  $A'$  eingeflossen sind, giebt man wieder Kaltmilch zu und erhitzt nach gehöriger Mischung von Neuem. Die ammoniakalischen Dämpfe aus  $A$  entweichen durch das Rohr  $a$ , gelangen durch die Röhre des in  $A'$  liegenden Theiles in die darin befindliche Flüssigkeit und reichern diese mit Ammoniak an. Ein Theil des Wasserdampfes verdichtet sich in  $B$  und fließt mit den übergegangenen Salzen durch  $l$  nach  $A'$  zurück. Die Dämpfe treten aus  $B$  in den Kühler  $C$ , wo der größte Theil des Wassers zugleich mit einem Theile des Ammoniaks condensirt wird. Die hier condensirte Flüssigkeit dient zum Waschen des Ammoniakgases und namentlich zur Condensation der mit demselben fortgerissenen Salze. Die nicht condensirten Dämpfe gehen durch  $e$  in die Holzkohlenreiniger, welche die dem Ammoniakgase beigemengten Verunreinigungen absorbiren. In  $G$  werden durch kaltes Wasser die reinen Ammoniakdämpfe verdichtet und Ammoniakflüssigkeit erhalten. Der letzte Rest des Ammoniaks wird in  $H$  verdichtet, das uncondensirbare Gas entweicht durch  $k$ .

Ist der Kessel  $A$  vollständig abgetrieben, so entleert man seinen Inhalt durch  $n$  und füllt ihn durch  $A'$  von Neuem. Die dabei aus dem Gefäße  $D$  nach  $A$  zurücksteigende Flüssigkeit befreit das Schlangrohr  $C$  zc. von den darin abgesetzten Verunreinigungen. Wendet man zur Absorption des Ammoniaks in  $G$  und  $H$  kein destillirtes Wasser, sondern Brunnenwasser an, so muß man die entstandenen Niederschläge, hauptsächlich aus Kalk- und Thonerde-

salzen (?) bestehend, abfüßen lassen, um ein klares, marktfähiges Product zu gewinnen. Die zu einer Operation nöthige Zeit beträgt vier bis fünf Stunden. Aus 1000 Liter Gaswasser von 3° Bé. erhält man 100 bis 110 kg Ammoniakflüssigkeit von 22° Bé.

Die folgende Anlage für unterbrochenen Betrieb wird von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft in Dessau ausgeführt.

Fig. 31 u. 32.



A (Fig. 31 u. 32) ist ein eingemauerter, walzenförmiger Kessel zum Abtreiben, welcher mit einem öfters von der Hand zu drehenden Rührwerke versehen ist und eine seitlich angeordnete Feuerung hat. Gleich oberhalb desselben steht der Kühler B mit Mantelkühlung; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> sind Kaltwascher, D ein Schlangenkühler, E und F Rohlfenster und G ein Absorptionsgefäß mit Kühl-

mantel. Alle diese Gefäße haben cylindrische Form und sind mit einander durch ein 50 mm weites Rohr verbunden.

Nachdem der Abtreibkessel aus dem Ammoniakwasserreservoir bis reichlich zur Hälfte gefüllt ist, wird durch ein Mannloch gelöschter Kalk in dickbreiigem oder pulverförmigem Zustande eingebracht. Der Kalkzusatz richtet sich natürlich ganz nach der Beschaffenheit des betreffenden Ammoniakwassers; im Mittel wird man für je 100 Liter Ammoniakwasser etwa 6 kg gebrannten Kalk rechnen können.

Bei mäßigem Feuer wird nun das Gemisch gekocht, wobei das Rührwerk alle 10 Minuten vier- bis fünfmal umzudrehen ist, damit der Kalk an der Kesselwand nicht festbrennt. Ein in das Wasser hineinragendes Standrohr verhindert die Bildung von Druck im Kessel und ersetzt ein Sicherheitsventil. Die Ammoniakdämpfe passieren den Kühler *B*, dem von unten ständig frisches Kühlwasser zugeführt wird, an welches sie ihre Wärme abgeben; das ammoniakhaltige Condensat fließt in die Blase zurück, um von Neuem verdampft zu werden, während die trockenen Ammoniakdämpfe durch ein 50 mm weites Rohr in die mit einfachem Rührwerk versehenen Kaltmischer  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  ziehen, welche zu einem Drittel ihrer Höhe mit Kaltmilch angefüllt sind. Das Gas-entbindungrohr taucht ungefähr 100 mm in die Kaltmilch ein, so daß die es passierenden Ammoniakdämpfe reichlich Gelegenheit haben, ihre Kohlenäure und Schwefelwasserstoff an dieselbe abzugeben. Auch die drei Kaltwascher besitzen einfache Rührwerke, welche alle zehn Minuten von der Hand zu drehen sind, damit der Kalk sich nicht absetzt.

Aus dem letzten Kaltwascher gelangen die Ammoniakdämpfe in den Schlangenkühler *D*, welcher als Rückfluskkühler wirkt und die mitgerissene Feuchtigkeit in den Washer  $C_3$  gelangen läßt. Das nunmehr möglichst von Wasser befreite Ammoniakgas tritt nun in die beiden Kohlenfilter *E* und *F*, welche 100 mm über dem Boden einen mit grobem Tuch bedeckten Siebboden tragen, auf welchem Holzohle bis zur Nußgröße bis zum oberen Rande des Filtercylinders aufgeschichtet ist. Diese hält alle Feuchtigkeit, sowie die empyreumatischen und theerigen Stoffe zurück, so daß fast gänzlich reines Ammoniakgas in das Absorptionsgefäß *G* gelangt und hier von vorgelegtem, destillirtem Wasser aufgenommen wird. Auch das Absorptionsgefäß *G* ist mit einem Kühlmantel umgeben, durch den fortwährend kaltes Wasser fließt.

Hinter dem Absorptionsgefäße bringt man zweckmäßig noch eine große Glasflasche mit Wasser an, einestheils, um den letzten Rest Ammoniak zu absorbiren, anderentheils, um beobachten zu können, ob die Flüssigkeit in Folge zu gelinder Feuerung oder zu starker Kühlung und dadurch verursachter Condensation des Dampfes vor dem Absorptionsgefäße Neigung zum Zurücksteigen zeigt. In diesem Falle muß man natürlich einen in die Leitung eingeschalteten Hahn vor dem Absorptionsgefäße schließen; eine Gefahr besteht dabei nicht, da ja die Destillationsblase mit einem Steigrohre versehen ist.

Den fertigen Salmiakgeist läßt man nach Beendigung der Destillation, welche ungefähr acht Stunden dauert, in die zum Versandt bestimmten Glasballons oder andere Gefäße abfließen, oder, falls er in Folge Verwendung

mindergrädigen Gaswassers noch nicht den gewünschten Gehalt von in der Regel 25 Proc. Ammoniak (specif. Gew. 0,91) zeigen sollte, beläßt man ihn im Absorptionsgefäße und destillirt eine weitere Charge Ammoniakwasser hinzu.

Den Inhalt der Kalkwäscher giebt man bei der nächsten Destillation mit in die Blase und beschickt die ersteren mit frischer Kalkmilch. Die Holzfohle in den Filtern muß öfters erneuert und durch Ausglühen regenerirt werden; sie kann ungefähr 20 mal dem gleichen Zwecke dienen.

Die Beendigung der Destillation erkennt man durch Einführen eines Streifens rothen Lackmuspapieres in ein Probirloch am Kessel; färbt sich dies nicht mehr blau, so läßt man den Inhalt der Blase in ein Klärbassin ab, aus welchem das Wasser nach dem Absetzen des Kalkes abgelassen werden kann.

Die Blasen sind für eine Füllung von 3000 Liter Ammoniakwasser construirt und können in 24 Stunden zweimal abgetrieben werden. Für die Aufstellung der Apparatur nach der gegebenen Situation ist ein Flächenraum von etwa 40 qm erforderlich.

Bei dem Abkochen des Wassers mit directer Feuerung (unter A) ist das Ansetzen des kohlen-sauren Kalkes an die Kesselwandungen nicht zu vermeiden, was eine geringere Dauer des Kessels zur Folge hat, da das Blech in Folge des Kalkansatzes leicht durchbrennt.

Es empfiehlt sich daher das Kochen durch directes Einleiten von Dampf zu bewirken und den bezw. die Kessel nicht liegend, sondern stehend anzuordnen. Sodann wendet die genannte Firma neuerdings statt eines großen Kessels zwei oder mehrere kleinere Kessel an, wie aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 33) zu ersehen ist.

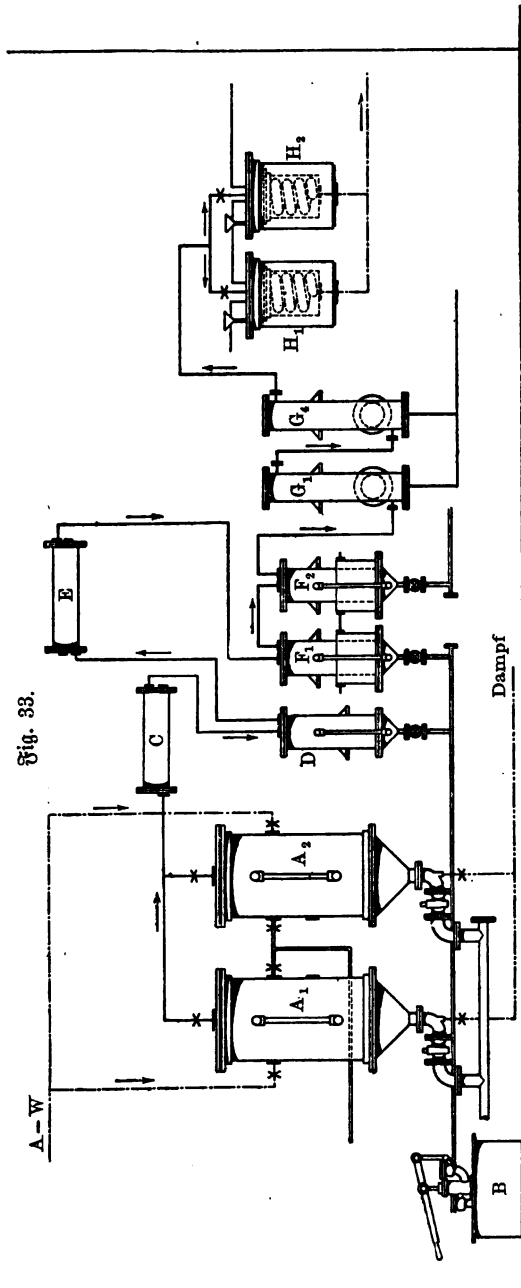
Sie bezweckt damit zunächst eine zeitabschnittliche Theilung der sich entwickelnden Gase. Bekanntlich werden die Kohlen-säure und das Ammoniak bei fast gleichen Wärmegraden flüchtig, so daß bei Eintritt dieses Wärmegrades im großen Kochkessel eine große Menge Gas frei wird und in den folgenden Apparaten gereinigt, gekühlt und aufgenommen werden muß. Sind nun zwei Kochkessel vorhanden, welche so beschickt werden, daß der eine angestellt wird, während der andere bereits die halbe Kochungsdauer hinter sich hat, so haben bei gleicher Leistung der Anlage die Waschapparate nur einen Gasstrom von der halben Stärke zu bewältigen und können jedenfalls kleinere Abmessungen erhalten, als bei dem Einkesselsystem, wenn man nicht vorzieht, größere Sicherheit in der Reinigung der Gase durch die verhältnißmäßig größeren Waschapparate herbeizuführen. Durch Anlage eines zweiten Kochkessels erreicht man jedoch auch ein schnelleres Austochen des Ammoniaks, indem man das ammoniakhaltige, in dem Rückflußkühler niedergeschlagene Wasser stets in den zuletzt angestellten Kessel leitet; es wird somit dem zunächst abzutochenden Kessel kein Ammoniak wieder zugeführt, dessen Abkochen Zeit und Dampf erfordert. Außerdem ist die Möglichkeit geboten, die den einen Kessel verlassenden Gase und Dämpfe durch den später angestellten Kochkessel strömen zu lassen. Die Anwendung überhitzten Dampfes ist hierbei zu empfehlen.

Der trichterförmige Boden der Kessel, an dessen unterster Stelle der Dampf eingeführt wird, verhindert das Absetzen des kohlen-sauren Kalkes. Die Wäscher



sind nach Bauart des Kohlenäurewäschers (S. 130) ausgeführt. In der Fig. 33 sind  $A_1$ ,  $A_2$  die Kochessel,  $B$  ein Kalkmilchgefäß mit Kalkmilchpumpe,  $C$  ein Rückflüßkühler,  $D$  ein Kalkwäscher,  $E$  ein Kühler,  $F_1$ ,  $F_2$  zwei Wäscher gleicher Bauart wie  $D$ ,  $G_1$  bis  $G_4$  vier Holzkohlenfilter und  $H_1$ ,  $H_2$  die Absorptionsgefäße. Zur Sicherheit für ein schwefel- und kohlenäurefreies Product ist zu empfehlen, noch einen Pfeiffer'schen Natronwäscher einzuschalten. Bei Anwendung dieses Natronwäschers fällt das Waschgefäß  $F_2$  weg. Die Pumpe  $C$  ist, so angeschlossen, daß man mit derselben den Inhalt der Wäscher  $D_1$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  absaugen und nach einem der Kochessel drücken kann und daß sie zur Füllung des Wäschers  $D$  mit Kalkmilch und zum Einpumpen der Kalkmilch in die Kochessel verwendet werden kann.

Die Frage, ob es möglich ist, reinen Salmiatgeist in continuirlich arbeitenden Apparaten herzustellen, ist vielfach ventilirt worden; zahlreiche Versuche zur Lösung der



Aufgabe sind ausgeführt und wieder aufgegeben worden, bis es der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft, unter Mitwirkung

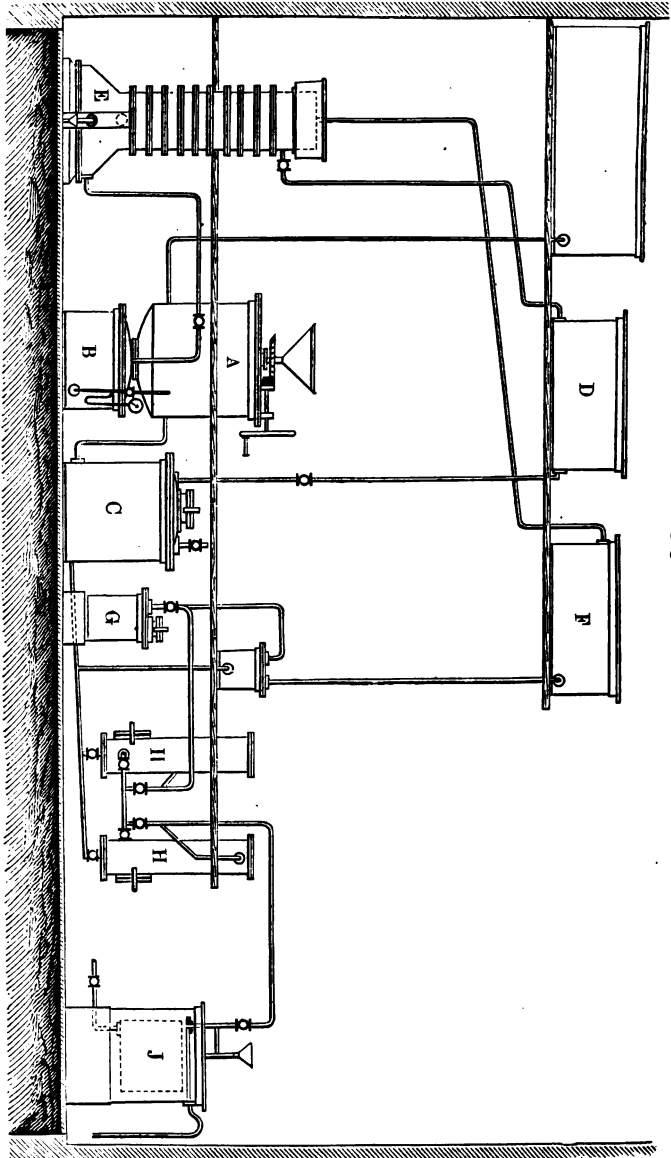


Fig. 34.

von Grünberg, Tieftrunk und Buhe, gelang, ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem auf den Oberschlesischen Kohlen- und Koks-

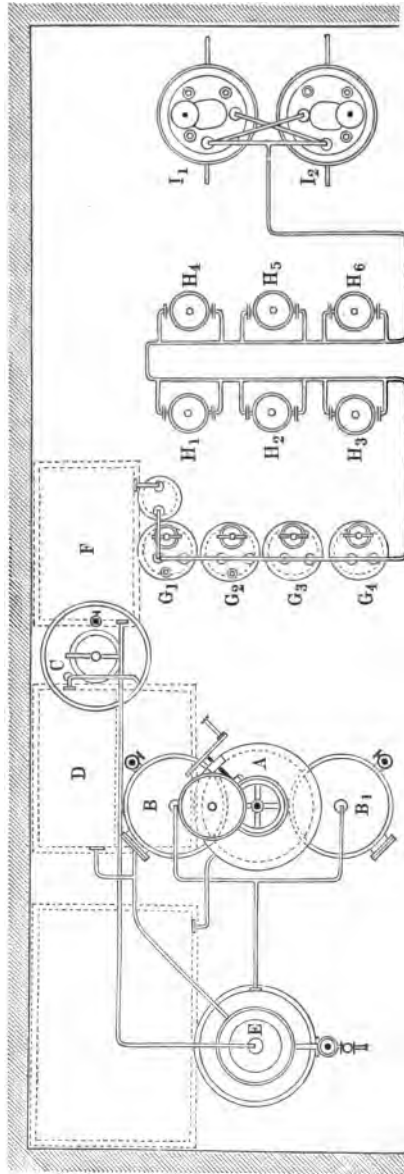
werken die Verarbeitung von 8000 Liter Gaswasser in 24 Stunden ausgeführt wird.

In Fig. 34 und 35 ist die dort arbeitende Salmiatgeistfabrik mit continuirlichem Betriebe dargestellt. In das aufrechtstehende Gefäß *A* füllt man Ammoniakwasser und giebt den erforderlichen Kalk in Dreiform zu, setzt das Rührwerk in Thätigkeit und überläßt nach tüchtigem Mischen die Flüssigkeit etwa 10 bis 15 Minuten der Ruhe. Es ist bei diesem Verfahren nämlich durchaus erforderlich, daß das Gaswasser vor der Destillation mit Kalk behandelt wird, um ein kohlenstoffreies Ammoniakgas bei der Destillation zu erzielen. Das geklärte Ammoniakwasser wird hierauf in den Behälter *C* abgelassen, während der dünne, breiige Kalkschlamm in einen unterhalb des Gefäßes *A* stehenden Schlammkocher *B* gelangt, in welchem das Ammoniak mit Hilfe von Dampf abgetrieben wird.

Vermittelt Dampf oder gepresster Luft wird nun das gereinigte Ammoniakwasser in eine Hälfte des zweitheiligen Hochreservoirs *D* gedrückt, um von hier dem Abtreiber *E* zur Verarbeitung zuzuschießen. Während der hierzu erforderlichen Zeit wird eine zweite Gaswassermenge im Rührwerke *A* auf die gleiche Weise behandelt, das geklärte Ammoniakwasser in die zweite Hälfte des Reservoirs *D* gehoben und der Kalkschlamm dem Schlammkocher *B*<sub>1</sub> zugeführt. Der aus diesen Kochern entweichende Dampf dient zum Heizen des Abtreibapparates.

Dieser besitzt dieselbe Construction wie der später zu beschreibende, zur Fabrication von

Fig. 35.



schwefelsaurem Ammoniak dienende Apparat (Fig. 57 auf S. 181), nur daß er ohne Kalkfessel ausgeführt wird. Die Dämpfe durchziehen denselben in gleicher Weise, werden in dem oben auf dem Apparate befindlichen Rückflußkühler entwässert und im Kühler *F*, welcher aus einem offenen Behälter mit eingelegten Heizelementen (die hier natürlich als Kühlelemente wirken) besteht, gekühlt. Das Condensat sammelt sich in einem Luttertopfe und wird dem Zellenvorwärmer wieder zugeführt.

$G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  und  $G_4$  sind Waschgefäße, von welchen die beiden ersten mit Kalkmilch, das dritte mit Paraffinöl und das vierte mit Natronlauge gefüllt sind. Beim Verlassen dieser Gefäße ist das Ammoniakgas frei von Schwefelwasserstoff und Theerbestandtheilen und enthält nur noch etwas Feuchtigkeit und Empyreuma, welche durch die Holzkohlenfilter  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_4$ ,  $H_5$  und  $H_6$  zurückgehalten werden. Diese sind, ebenso wie die Kaltreiniger, einzeln und reihenweise zum Umgehen eingerichtet, damit sie während des Betriebes mit neuem Material beschickt werden können. Es ist nicht erforderlich, daß sie alle zu gleicher Zeit im Betriebe sind.

Die Absorption des nunmehr gänzlich getrockneten und gereinigten Ammoniakgases erfolgt schließlich in den zum Wechseln eingerichteten beiden Absorptionsgefäßen  $I_1$  und  $I_2$ , welche zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt sind und von außen stark gekühlt werden. Man kann in diesem Apparate sowohl einen technisch, als auch chemisch reinen Salmiakgeist herstellen, der allen Anforderungen Genüge leistet.

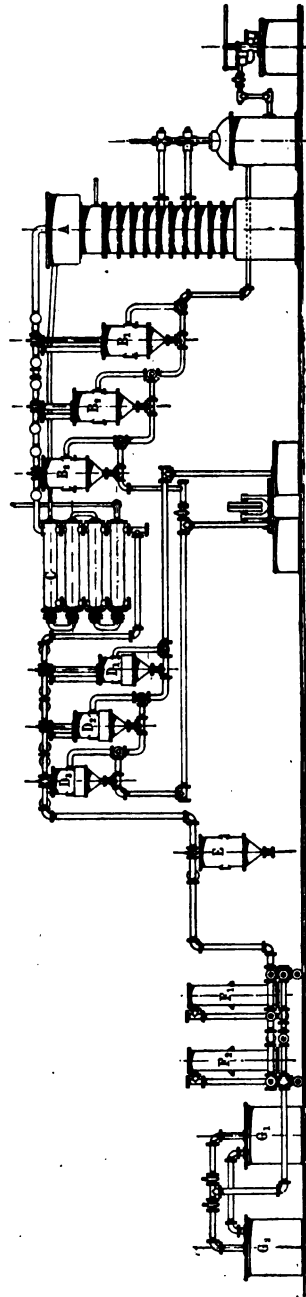
Nach einem neuerlichen Patente der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft<sup>1)</sup> ist die gleichzeitige Entfernung von Kohlen- säure und Schwefelwasserstoff aus dem rohen Ammoniakgase des Abtreibers nicht vortheilhaft, weil dies mit der erforderlichen Sicherheit nur unter Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Kalk zu erreichen ist. Das in einem Vorwärmer angewärmte, im Zeretzungsgefäße der Colonne mit Kalk behandelte Gaswasser entwickelt mit gespanntem Dampfe ein Gas- und Dampfgemisch, welches wesentlich aus Ammoniak, Kohlen- säure, Schwefelwasserstoff, Empyreuma und Wasserdampf besteht. In der Colonne wird der größte Theil des Wasserdampfes condensirt und fließt nach dem ersteren zurück. Das übrig bleibende Gasgemenge wird nach dem Gegenstromprincipe Kaltwäschern zugeführt, welche nur so viel Kalkmilch enthalten, als zur Absorption der Kohlen- säure nöthig ist. Etwa aufgenommener Schwefel wird bei der höher werdenden Temperatur durch Kohlen- säure wieder ausgetrieben. Der kohlen- saure Kalk gelangt aus dem ersten Wäscher nach dem Untertheile der Colonne zurück, wo das etwa aufgenommene Ammoniak wieder verflüchtigt wird. Das von der Kohlen- säure befreite Gasgemisch wird dann nach Passiren eines Kühlers durch andere Kaltwäscher geführt, welchen gleichfalls nach dem Gegenstromprincipe kalte Kalkmilch in geringem Ueberschusse zugeleitet wird, in denen es seinen gesammten Schwefelgehalt zurückläßt. Dem darauf folgenden Delwäscher, sowie den Kalt- filtern, bleibt sonach lediglich die Aufnahme der Empyreuma vorbehalten.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 95421.

Fig. 36 zeigt die Anordnung der Apparatur zu diesem durch Patent geschützten Verfahren. Das Gasgemenge, welches in dem mit Rückflußkühler versehenen Abtreibeapparat *A* erzeugt wird, wird in den Wäschern *B*<sub>1</sub>, *B*<sub>2</sub> und *B*<sub>3</sub> von der Kohlensäure befreit und im Kühler *C* gekühlt; in den darauf folgenden Wäschern *D*<sub>1</sub>, *D*<sub>2</sub>, *D*<sub>3</sub> wird den Gasen der Schwefel in dem Paraffinölwascher *E* ein Theil des Emphyreuma und in den Holzkohlenfiltern *F*<sub>1</sub>, *F*<sub>2</sub>, *F*<sub>3</sub> der Rest des Emphyreuma und des Wassers genommen, so daß das vollkommen reine Ammoniakgas in den Absorptionsgefäßen *G*<sub>1</sub>, *G*<sub>2</sub> zu Salmiakgeist verarbeitet oder durch Verdichtung mittelst einer Druckpumpe in flüssiges Ammoniak verwandelt werden kann. Es können zur Einrichtung dieser Fabrikationsart vorhandene Abtreibeapparate ohne Weiteres verwendet werden. Es bedarf nur der Beschaffung der Waschapparate.

Eine weitere Verbesserung<sup>1)</sup> an dem beschriebenen Apparate ist die Anordnung der Kaltwäscher über der Ammoniakblase in einer solchen Höhe, daß die nicht völlig ausgenutzte Kaltmilch freiwillig und ununterbrochen nach der Ammoniakblase abläuft, wobei stets dafür gesorgt werden muß, daß dem Wäscher bedeutend größere Kaltmengen zugeführt werden, als zum Binden der Kohlensäure u. dergl. erforderlich sind. Hierdurch wird die bekannte Anordnung der Apparatur und deren Bedienung wesentlich vereinfacht, da dieselbe bisher besonderer Vorrichtungen zum Entleeren des Inhaltes der ausgeschalteten Wäscher in die Ammoniakblase bedurfte. Dem Kalt-

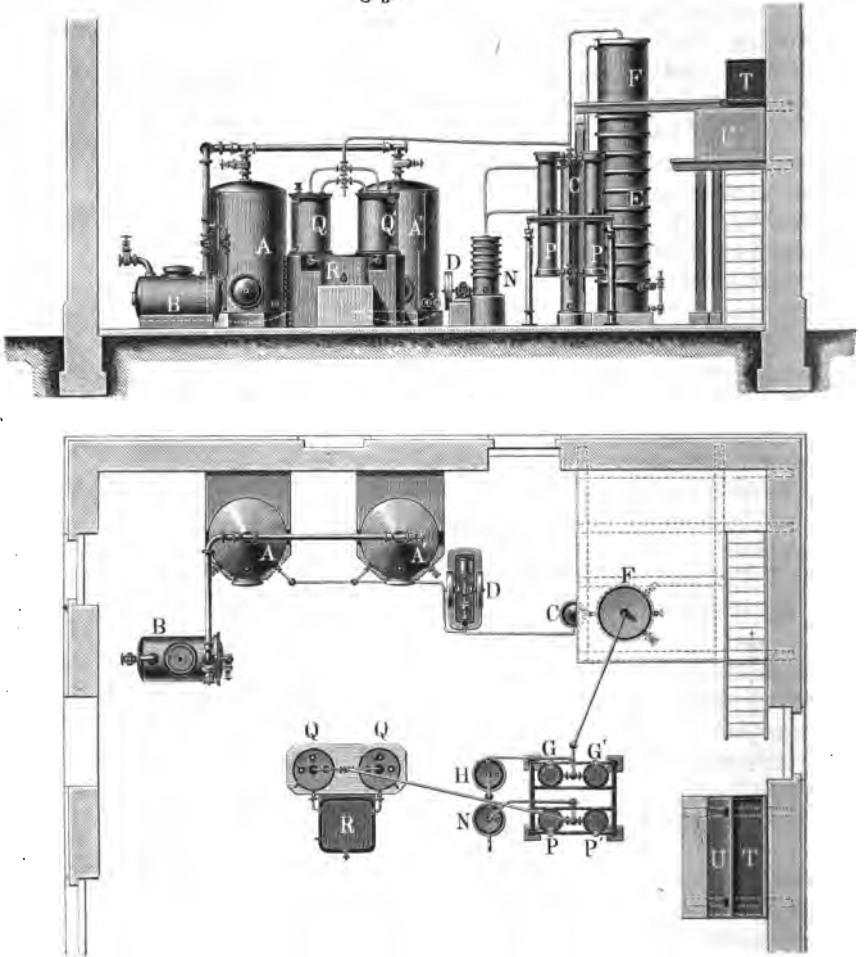
Fig. 36.



<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 86228; Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 269. Vergl. Fig. 28, S. 129.

wäscher wird die Kalkmilch von unten durch eine Pumpe zugeführt; zur Ermöglichung eines selbstthätigen Uebertrittes derselben in die Ammoniakblase ist der Wäscher so aufgestellt, daß seine Ueberlaufrohrmündung höher liegt, als der Flüssigkeitsspiegel in der Destillirblase.

Fig. 37 u. 38.



H. Hirzel hat unter Anwendung seiner mehrfach erwähnten Destillircolonne (D. R.-P. Nr. 64 367) zur Herstellung von chemisch reinem Salmiakgeist bis zum höchstmöglichen Concentrationsgrade von 28 bis 30° Bé. direct aus Gaswasser, Ammoniaksalzlösungen oder anderen Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten vorstehende Einrichtung (Fig. 37 und 38) angegeben. A und A' sind mit Rührwerk versehene Versetzungsgefäße, welche abwechselnd mit einer Mischung des zu verarbeitenden Gaswassers mit Kalk gefüllt und in die

Colonnen entleert werden. Bei der Füllung von *A* oder *A'* läßt man das Gaswasser zunächst durch das geschlossene Gefäß *B* fließen, wobei demselben die zu seiner Zersetzung resp. zur Entbindung des darin enthaltenen Ammoniaks nöthige Kalkmenge in selbstthätiger Weise beigemischt wird. Ist dann die Füllung in *A* oder *A'* in den erforderlichen Zustand der Zersetzung gebracht, so erfolgt die allmähige Entleerung von *A* oder *A'* nach der Colonne durch die Pumpe *D*, welche den Inhalt von *A* oder *A'* in continuirlichem, regulirbarem Strome durch den Vorwärmer *C* in den oberen Theil der Colonne *E* treibt. Gleichzeitig wird von unten ein Strom directen Wasserdampfes in die Colonne eingeführt, welcher die Auscheidung allen Ammoniaks aus der vom Dampfstrom berührten Gaswassermischung bewirkt, so daß unten aus der Colonne vollständig ammoniakfreies Gaswasser abfließt, während das ausgetriebene Ammoniak nebst Wasserdampf oben aus der Colonne zunächst in den Condensator *F* entweicht, in welchem die Wasserdämpfe condensirt werden und in die Colonne zurückfließen; das fast trockene Ammoniakgas gelangt nach den Reinigern, *G*, *H*, *N* und *P*, welche Reinigungsmittel (Kalkmilch, Del, Holzkohle) enthalten, giebt darin alle Verunreinigungen, namentlich auch sein Empyreuma, ab und strömt aus *P* in chemisch reinem Zustande zu den mit wirksamen Kühlvorrichtungen versehenen Absorptionsgefäßen *Q* und *Q'*, welche mit destillirtem Wasser beschickt sind. Den fertigen Salmiakgeist läßt man aus diesen in den Behälter *R* fließen, aus welchem er direct in die zum Versandt bestimmten Gefäße abgezogen wird.

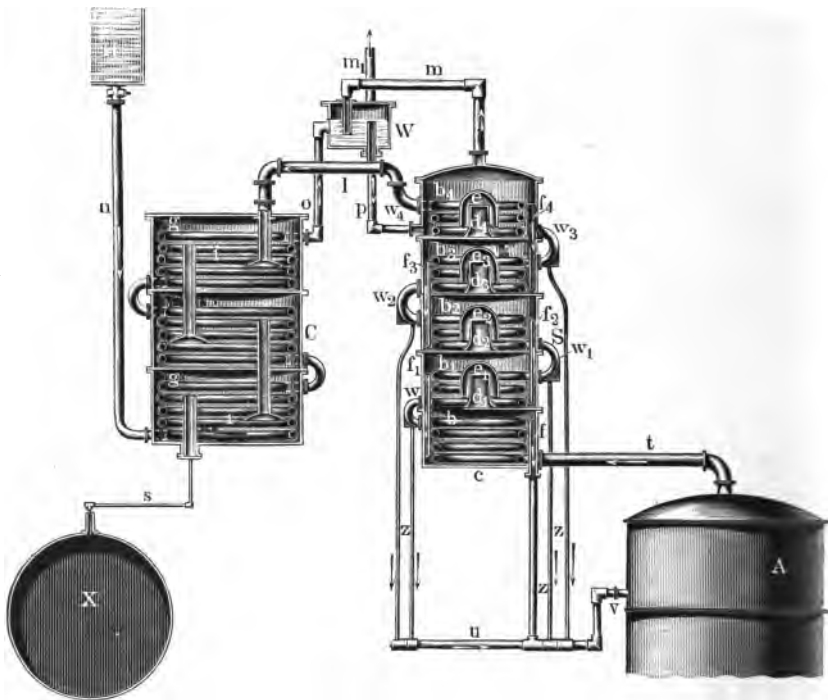
In dem gegebenen Plane bedeutet ferner *T* einen Apparat zur Gewinnung von destillirtem Wasser, welches sich in dem Vorrathsbehälter *U* sammelt, von dem aus die beiden Absorptionsgefäße *Q* und *Q'* direct gespeist werden können. Bedingung für die Aufstellung eines derartigen Apparates ist nur das Vorhandensein einer Dampfanlage; Maschinenkraft ist nicht unbedingt erforderlich, da die Pumpe *D* für directen Dampftrieb und so construirt werden kann, daß sie die erforderlichen Rührwerke gleich mit betreibt. Der Apparat ist sowohl für 10- bis 12stündigen Tagesbetrieb, als auch für continuirliches Arbeiten verwendbar. Er ermöglicht erfahrungsgemäß die Gewinnung von 97 Proc. des im Gaswasser enthaltenen Ammoniaks; der Ammoniakgehalt des aus der Colonne ablaufenden, verarbeiteten Wassers beträgt höchstens 0,01 Proc.

Feldmann (D. R.-P. Nr. 31 237) verfährt in anderer Weise. Er verwirft die Anwendung von Kalkgefäßen nach der Destillation, indem sein Princip ebenfalls das ist, schon vor der Destillation genügend Kalk anzuwenden und den nach einiger Zeit gebildeten Niederschlag durch die Filterpresse zu entfernen. Statt der grünlichen, schleimigen Rückstände, welche man sonst erhält und welche sehr unangenehm zu behandeln sind, bekommt man durch die Filterpresse feste Kuchen, aus denen die letzten Theile von Ammoniak durch eine Waschovorrichtung bei Ausschluß der Luft während der Operation gewonnen werden. Die filtrirte Flüssigkeit wird jetzt in einer Colonne destillirt; das Destillat kann auf 25 Proc.  $\text{NH}_3$  gebracht werden, ist aber noch unrein, da das Schwefelammonium durch die kalte Behandlung mit Kalk nicht zersetzt wird. Dies geschieht jedoch vollkommen durch Umdestilliren mit etwa der doppelten theoretischen Menge von

Kalk. Da die Menge der Flüssigkeit jetzt sehr klein ist und das Schwefelammonium im Durchschnitt nur ein Zwanzigstel des Gesamt-Ammoniaks ausmacht, so bietet diese zweite Destillation durchaus keine Schwierigkeit, um so mehr, als das gebildete Calciumsulfhydrat in flüssiger Form auftritt.

Auch Solvay u. Co. <sup>1)</sup> halten es für wesentlich, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff schon vor der eigentlichen Destillation der Ammoniakwässer zu entfernen. Im Gegensatz zu den seither besprochenen Verfahren wollen dieselben aber diese Gase nicht an Kalk oder andere Basen binden, sondern im freien Zustande vor der Condensation des Ammoniaks entweichen lassen. Der zu

Fig. 39.



diesem Zwecke construirte Scheideapparat bildet eine Säule *S* (s. Fig. 39), zusammengesetzt aus einer Anzahl über einander liegender Abtheilungen, *b*, *b*<sub>1</sub>, *b*<sub>2</sub>, *b*<sub>3</sub> und *b*<sub>4</sub>. Jede dieser Abtheilungen enthält eine Schlange *c*<sub>1</sub>, *c*<sub>2</sub>, *c*<sub>3</sub> und *c*<sub>4</sub>; die Schlange einer jeden Abtheilung ist mit denen der benachbarten Abtheilungen durch außen liegende Muffen *w*, *w*<sub>1</sub>, *w*<sub>2</sub> und *w*<sub>3</sub> in freier Verbindung. Durch Stützen *d*<sub>1</sub>, *d*<sub>2</sub>, *d*<sub>3</sub> und *d*<sub>4</sub>, welche von Hauben *e*<sub>1</sub>, *e*<sub>2</sub>, *e*<sub>3</sub> und *e*<sub>4</sub> überdeckt sind, steht jede einzelne Abtheilung mit der nächst oberen in Verbindung, durch Ueberlaufrohre *f*<sub>4</sub>, *f*<sub>3</sub>, *f*<sub>2</sub> und *f*<sub>1</sub> dagegen mit der nächst unteren.

*A* ist der eigentliche Destillationsapparat, der in der Zeichnung bloß an-

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 49500; Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 33.



gedeutet ist. Die aus ihm entwickelten Dämpfe werden durch das Rohr  $t$  in die Schlange  $c$  der untersten Abtheilung  $b$  geführt; Verbindungskrümmern  $w$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  leiten sie den Schlangen  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  und  $c_4$  der nächst folgenden Abtheilungen zu, bis sie durch  $w_4$  und  $l$  in den Condensator  $C$  gelangen, aus welchem sie als concentrirte Flüssigkeit durch das Rohr  $s$  nach dem Behälter  $X$  abfließen. Der Condensator ist ebenfalls aus einer Anzahl über einander liegender Abtheilungen  $g$  zusammengesetzt, deren jede mit der nächst unteren durch ein Ueberfallrohr verbunden ist, und welche sämmtlich von einer Schlange  $i$  durchzogen sind.

Von den Krümmern  $w$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  zweigen Rückflusrohre  $z$  ab, um die in den Schlangen condensirte Flüssigkeit nach einem gemeinschaftlichen Sammelrohre  $u$  leiten zu können, aus welchem sie, z. B. durch  $v$ , gleichzeitig mit den zu destillirenden, geschiedenen Ammoniakwässern in den Destillationsapparat zurückgeführt werden können. Das untere Ende der Schlange  $i$  steht durch das Fallrohr  $n$  mit dem die Ammoniakwässer enthaltenden Behälter  $H$  in Verbindung; diese steigen in der Schlange in die Höhe, wobei sie sich unter Verdichtung der durch  $l$  einströmenden Dämpfe und Gase auf etwa  $40^\circ$  erwärmen und so oben aus der Schlange  $i$  durch das Steigrohr  $o$  in das Waschgefäß  $W$  gelangen, wo sie die aus der obersten Abtheilung  $b_4$  des Scheideapparates durch  $m$  entweichenden Dämpfe, bezw. Gase waschen und daraus alles Ammoniak, welches diese etwa noch enthalten, aufnehmen, während sie deren ganzen Gehalt an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in freiem Zustande durch  $m_1$  entweichen lassen.

Durch das Fallrohr  $p$  sinken die Ammoniakwässer aus dem Waschgefäße  $k$  in die oberste Abtheilung  $b_4$  des Scheideapparates, erwärmen sich hier an der Schlange  $c_4$ , fließen durch das Ueberlaufrohr  $f_4$  in die Abtheilung  $b_3$ , gelangen hier durch Berührung mit der Schlange  $c_3$  einen noch höheren Wärmegrad, fallen dann durch  $f_3$  nach  $b_2$  und darauf durch  $f_2$  nach  $b_1$  und schließlich durch  $f_1$  nach  $b$ , welches sie durch den Ueberlauf  $f$  verlassen, um durch die Leitung  $r$  bei  $v$  in den eigentlichen Destillationsapparat  $A$  überzutreten. Dabei werden die Ammoniakwässer nach und nach auf eine immer höhere Temperatur gebracht; die Entbindung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beginnt bereits in den obersten Abtheilungen  $b_4$  und  $b_3$  und setzt sich in den untersten Abtheilungen  $b_2$  und  $b_1$  fort; in den Abtheilungen  $b_1$  und  $b$  ist die Temperatur bereits so hoch, daß sich zugleich mit den genannten Gasen auch Ammoniak entwickelt. Da dieses Gas aber in den nach oben folgenden Abtheilungen durch Flüssigkeitsäulen streichen muß, deren Temperatur immer mehr abnimmt, so unterliegt es hier wieder der Absorption, während Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sich nicht lösen, sondern als Gase im Apparate nach oben steigen.

Die von der untersten Abtheilung  $b$  entbundenen Gase entweichen durch  $d_1$  nach  $b_1$ , wobei sie sich unter der Haube  $e_1$  her durch die in  $b_1$  enthaltene Flüssigkeit hindurchdrängen müssen und hierdurch die Entbindung von Gasen aus dieser befördern, welche sie durch  $d_2$  mit nach  $b_2$  reißen, wo die Haube  $e_2$  wiederum den Gasstrom eine Flüssigkeitsäule zu durchstreichen zwingt. Dabei giebt der Gasstrom einen Theil seines Ammoniakgehaltes wieder ab, nimmt

dagegen neue Mengen von Kohlenäure und Schwefelwasserstoff auf. Dieselben Vorgänge wiederholen sich in den Abtheilungen  $b_3$  und  $b_4$ , so daß die schließlich durch  $m$  abziehenden Gase nur noch Kohlenäure und Schwefelwasserstoff nebst einer geringen Menge Ammoniak enthalten, die im Wascher  $W$  wieder gelöst wird. Die aus letzterem durch  $m_1$  entweichenden Gase kann man nöthigenfalls noch einen zweiten Wascher mit vorgelegter Säure passiren lassen.

Je nachdem man den Gang des Apparates leitet, können die in  $X$  sich sammelnden, wässerigen Ammoniaklösungen jeden gewünschten Ammoniakgehalt erreichen; man kann nach Belieben eine caustische Flüssigkeit mit einer Dichte von nahezu  $1^\circ$ , oder selbst von noch geringerer Dichte bis  $0^\circ$  Bé., z. B. mit 20 bis 30 Proc. Ammoniak, oder eine nur zum Theil caustische Flüssigkeit von noch größerer Concentration herstellen. Die einzelnen Abtheilungen  $b$  werden zweckmäßig aus Eisen gegossen und die Schlangen  $c$  aus Blei, bezw. einem sonst geeigneten Materiale hergestellt.

Der Apparat eignet sich somit sowohl zur Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser, als auch von Salmiakgeist; letzteren wird man damit aber jedenfalls nicht in chemisch reiner Form erzielen können, weil die Entfernung der emphyreumatischen Stoffe auf diesem Wege kaum gelingen dürfte und auch Theerbasen und andere Theerbestandtheile dem Producte noch anhaften werden.

Nach dem gleichen Principe will auch Feldmann mit seinem neuesten Patente (E. P. Nr. 10 501, 1897) Schwefelwasserstoff und Kohlenäure ohne Anwendung von Kalk entfernen.

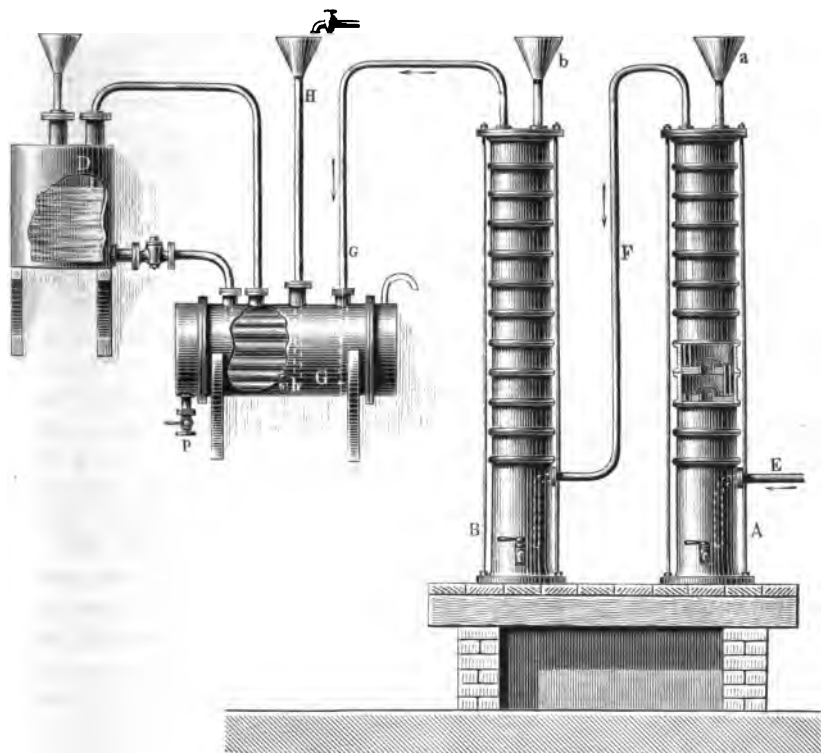
P. Mallet empfiehlt seine mit mechanischem Rührwerk versehene Colonne als ganz besonders geeignet zur Darstellung von Salmiakgeist, wo man einen großen Ueberschuß von Kalk anwenden muß. Durch ein späteres Patent von Mallet und Pagniez<sup>1)</sup> ist dieser Apparat verbessert worden; seine besonderen Vorzüge sollen die Unmöglichkeit von Verstopfungen durch Kalkansatz, sowie die Verwendung von festem Aetzkalk und Ausnutzung der Lösungswärme (daher Dampfersparniß!) desselben sein. Augenscheinlich hat aber auch die „rotirende, unverstopfbare Colonne“ ihre Schattenseiten und viele Fabrikanten ziehen die Anwendung einfacherer Apparate vor. Mit ihrem neuesten Patente<sup>2)</sup> haben Mallet und Pagniez dieses Princip wieder verlassen und verwenden eine gewöhnliche, eigenthümlich construirte Colonne, deren Wirkung ganz ähnlich derjenigen von Solvay u. Co. ist und in der Austreibung von Kohlenäure und Schwefelwasserstoff in Gasform beruht.

Zur Darstellung von weißem, nahezu chemisch reinem Salmiakgeist empfiehlt A. Mallet folgenden Apparat, Fig. 40.  $A$  ist eine gußeiserne Colonne von 0,5 m Durchmesser, gebildet aus 14 Kammern, welche durch den Trichter  $a$  eingeführte Natronlauge enthalten.  $B$  ist eine ähnliche Colonne, welche ein fettes Del oder schweres Mineralöl zur Zurückhaltung der emphyreu-

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 31 003. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 66 288; Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 153.

malischen Substanzen enthält; *G* ein schmiedeeisernes Röhren-Sättigungsgefäß, durch dessen Röhren fortwährend ein Strom kalten Wassers fließt, um die Flüssigkeit während der Condensation des Ammoniaks abzukühlen; *D* ein gußeisernes Sicherheitsgefäß, in welchem das der Wirkung des Wassers in *G* entgehende Gas zurückgehalten wird. Das Gas, welches aus der Ammoniakblase kommt, in der ein Ueberschuß von Kalk angewendet wird, geht bei *E* in die Colonne *A*, giebt dort die meisten Verunreinigungen ab und wird vollständig caustisch gemacht; in *B* giebt es den größten Theil der organischen Basen und emphyreumatischen Verunreinigungen an das Del ab; das gereinigte Gas begegnet dem kalten Wasser in dem Absorptionsgefäße *G*, und wenn die Lösung

Fig. 40.



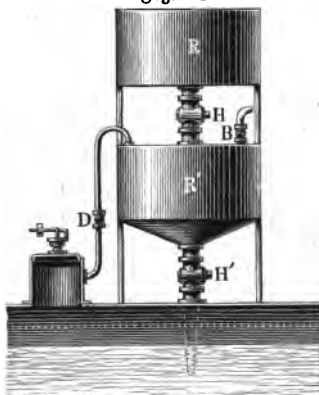
stark genug ist, läßt man sie durch den Hahn *p* ab. Die in *D* enthaltene Flüssigkeit wird nun nach *G* abgelassen; *D* wird mit frischem Wasser aufgefüllt und die Operation von Neuem begonnen. Der so dargestellte Salmiakgeist soll sich selbst im Sonnenlichte weiß erhalten, enthält aber noch Spuren von fremden Körpern, was durch die noch immer eintretende Braunfärbung mit Salpetersäure erwiesen wird.

Nach dem französischen Patente von Rousseau (18. Aug. 1880) soll man bei der Dephlegmirung des Ammoniakwassers eine Temperatur von 60

bis 70° einhalten. Wenn man darunter abkühlt, z. B. auf 55°, so fängt die Flüssigkeit an, aus den durchstreichenden Gasen Ammoniak aufzunehmen.

Um das Entweichen von Ammoniakgas beim Zufuge von Kaltmilch zu dem Gaswasser zu verhindern, sind nach dem D. R.-P. Nr. 11669 von A. Hegener über dem das letztere enthaltenden Kessel zwei Behälter angebracht. In dem oberen (R, Fig. 41) wird der Kalk gelöst und die Kaltmilch durch den Hahn H in den unteren Behälter R' gelassen. Dadurch werden durch den Luftbahn B die in R befindlichen Ammoniakgase nach einer bestimmten Stelle geleitet. Soll die Kaltmilch in den Kessel einfließen, so

Fig. 41.



werden die Hähne H und B geschlossen, H' und Dampfahhn D dagegen geöffnet. (Diese Vorrichtung ist dem Retour d'Eau der Zuckerrfabriken zc. nachgebildet.)

Ein von der Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest (D. R.-P. Nr. 13429) patentirter Apparat scheint nichts wichtiges Neues zu bieten. — Der von Kube, Engelcke & Krause (D. R.-P. Nr. 15570) besteht aus einer aus über einander gesetzten Trichtern zusammengesetzten Colonne, in welche durch besondere einzelne S-Röhren Ammoniakwasser und Kaltmilch eingeführt werden.

— G. Wunder (D. R.-P. Nr. 17411)

benutzt noch das alte Zweiteffel-Princip, wobei das flüchtige Ammoniak in dem zweiten Kessel mittelst des Dampfes aus dem ersten ausgetrieben, und der erste, in den Kaltmilch kommt, direct gefeuert wird. — J. Gareis (D. R.-P. Nr. 21707) combinirt vier Gefäße in der Art, daß das mit Kaltmilch beschickte mit dem Dampf von dem untersten, und dieses selbst durch directe Feuerung geheizt wird, wie dies Grüneberg in vollkommenerer Weise thut. — J. Gerold & M. Bacherot (D. R.-P. Nr. 21821) patentiren einen transportablen Apparat zur Verarbeitung von Gaswasser, bestehend aus einem einfachen Cylinderkessel mit inwendigem Feuerrohre, wie ein Cornwall-Kessel, auf einem Eisenbahnwagen montirt (solche Kessel sind sehr wenig geeignet zur Destillation von Gaswasser, am allerwenigsten mit Kalk, wie es die Erfinder wollen). — E. S. Schneider's Apparat (D. R.-P. Nr. 21252) ist eine Zweiteffel-Blase mit Dephlegmator, ohne irgend wesentliche principielle Verbesserungen. — E. Hills (E. P. Nr. 5874, 1884) erhitzt das in einem Kocksthurme herablaufende Gaswasser im unteren Theile desselben. Dadurch wird die Temperatur des herabrinneenden Stromes allmählig gesteigert, und der meiste Schwefelwasserstoff, die Kohlensäure und etwas Ammoniak ausgetrieben; letzteres wird durch die kalte Flüssigkeit im oberen Theile des Thurmes absorhirt, während H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> fortgehen sollen. — N. M. Henderson (E. P. Nr. 15836, 1885) beschreibet eine etwas modificirte Destillations-colonne. — El. Brisson (D. R.-P. Nr. 34030) verwendet liegende Retorten,

welche mit einer Rippe versehen sind, damit die durch ein Rohr eintretende Flüssigkeit die Retorte zweimal durchfließen muß, um nach dem Austritte zu gelangen. — Ein von F. Pampe construirter Apparat, welcher von der Halle'schen Maschinenfabrik und Eisengießerei gebaut wird, bietet im Principe nichts Neues dar, scheint aber zweckentsprechend zu sein<sup>1)</sup>. — Der Apparat von L. A. Chevalet (E. P. Nr. 8819, 1886) bietet ebenfalls keine wesentliche Neuheit. — T. Holgate<sup>2)</sup> (E. P. Nr. 3884, 1890) verbessert die Apparatur dadurch, daß er eine solche Anordnung vorschlägt, daß die bei der Darstellung des Ammoniak aus Gaswasser, sowie der Reinigung des rohen Ammoniak abgehende Wärme ausgenutzt wird.

Eine Reihe von anderen Destillationsapparaten werden wir noch bei der speciellen Beschreibung der Fabrication des schwefelsauren Ammoniak kennen lernen.

### Transport von Salmiakgeist.

Geringere Mengen desselben werden in gut verschlossenen Glasballons versendet, und dies geschieht auch meist bei größeren, wenn die Entfernung nicht beträchtlich ist. Für den Großhandel wendet man eiserne Fässer an, welche jedoch eine Trübung durch Eisenoxydhydrat verursachen und daher nur für rohen Salmiakgeist geeignet sind. Die reine Waare kann man in verzinneten Eisenfässern versenden. Auch verzinkte (galvanisirte) Eisenfässer werden manchmal verwendet, aber der Zinküberzug muß allmählig vom Ammoniak aufgelöst werden, namentlich bei Luftzutritt.

Die Salmiakgeistballons zc. dürfen nie ganz vollständig gefüllt, und müssen stets an einem kühlen Orte aufbewahrt werden, um schädlichen Gasdruck und Entweichen von Ammoniak zu vermeiden.

### Eigenschaften und Anwendung der Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist).

Der Gehalt derselben an Ammoniak wird fast stets durch das Aräometer ermittelt, wofür die S. 102 und 103 gegebenen Tabellen dienen können. Man darf jedoch nicht vergessen, daß diese nur für reines Ammoniak und für die daselbst angegebenen Temperaturen gelten. Statt der das specifische Gewicht direct angegebenden Spindeln wird in Deutschland meist das Aräometer von Baumé oder auch das von Beck, in Frankreich das von Cartier angewendet. Wir verweisen zur Vergleichung derselben mit dem specifischen Gewichte auf den Anhang zum ersten Bande.

Ein technisch reines Ammoniak soll (auch nach einiger Einwirkung des Lichtes) farblos, klar und nicht zu sehr nach Empyreuma riechend sein. Schwefelammonium soll ganz abwesend sein (zu prüfen mit Bleipapier u. dergl.). Keine Ammoniakflüssigkeit für pharmaceutische Zwecke soll nach dem Neutralisiren

<sup>1)</sup> Abgebildet und beschrieben in Fehrmann, „Ammoniakwasser zc.“ Braun-  
schweig 1887, S. 67. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 557.

mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Abwesenheit von Chlor und Cyan) und soll fast gar kein Emphyreuma enthalten. Letzteres tritt durch seinen Geruch namentlich stark beim Neutralisiren hervor.

Kupferschläger<sup>1)</sup> will theerige Stoffe im Salmiakgeist durch die rothe Färbung nachweisen, welche entsteht, wenn man ihn tropfenweise in eine Probir- röhre gießt, die einige Cubiccentimeter farbloser, mit einem Viertel ihres Volumens Wasser verdünnter Salpetersäure enthält. Nach Wittstein<sup>2)</sup> tritt die rosenrothe Färbung nicht ein, wenn man die Salpetersäure gleich mit Ammoniak übersättigt, sondern nur bei partieller Sättigung, und verschwindet durch einen Ueberschuß von Alkali. Beide Chemiker schreiben sie der Wirkung der Salpetersäure auf organische Basen zu. Schon viele Jahre früher hatte übrigens Lehmann<sup>3)</sup> ganz ähnliche Beobachtungen gemacht. Vernebeck<sup>4)</sup> scheidet den Salmiakgeist mit roher Schwefelsäure; bei Anwesenheit von Theer- producten entsteht an der Berührungsstelle ein Eosinring.

S. Ost<sup>5)</sup> erwähnt, daß Pyridin durch seinen Geruch entdeckt werden kann, wenn man das Ammoniak beinahe neutralisirt. Wenn man destillirt, das Destillat in Salzsäure auffängt, abdampft und den Rückstand mit abso- lutem Alkohol auszieht, so bekommt man eine nur wenig Salmiak haltende Lösung. Man entfernt den Salmiak durch Platinchlorid; beim Verdunsten des alkoholischen Filtrates scheidet sich das Pyridin-Platinchlorid in charakte- ristischcr Krystallform ab.

S. Quantin<sup>6)</sup> fällt das Ammoniak aus seiner Lösung als  $Mg.NH_4.PO_4$ , wobei die erforderliche Alkalinität durch die basischen Körper hervorgerufen wird. Letztere werden in Chloroplatinate übergeführt und durch Behandeln mit Alkohol getrennt.

W. Künzel<sup>7)</sup> neutralisirt zum Nachweise des Pyridins 100 g Salmiak- geist genau mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) unter guter Kühlung und Anwendung von Lackmus als Indicator. Die Flüssigkeit wird mit einem Tropfen (?) verdünnter Natronlauge versetzt, auf 400 ccm verdünnt und davon während einstündiger Destillation ein Drittel abgetrieben. Dies Destillat darf, mit 10 g Quecksilberchlorid versetzt, auf 400 ccm aufgefüllt und wiederum in gleicher Weise abdestillirt, in der übergehenden Flüssigkeit nicht mehr als 2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalalkalzäure (= 0,00948 Proc. Pyridin) bis zur Rosafärbung von Dimethylorange als Indicator verbrauchen. Wir glauben kaum, daß sich Jemand dieses umständlichen Verfahrens bedienen wird.

E. Rauch<sup>8)</sup> prüft chemisch reinen Salmiakgeist wie folgt:

Pyridin und Chlorid: 10 ccm, mit circa 30 ccm Wasser verdünnt, bleiben beim Uebersättigen mit Salpetersäure farblos, und diese Flüssigkeit zeigt nach Zusatz von salpetersaurem Silber keine Veränderung.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 23, 256. — <sup>2)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 213, 512. — <sup>3)</sup> Wagner's Jahresber. 1864, S. 195. — <sup>4)</sup> Pharm. Ztg. 1890, S. 694. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 23, 59. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 115, 561. — <sup>7)</sup> Pharm. Centralh. 1890, S. 240; Wagner-Fischer's Jahresber. 1890, S. 468. — <sup>8)</sup> Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, 2. Aufl., Berlin 1891, S. 164.

Flüchtig: 15 g Salmiakgeist hinterlassen beim Verdunsten auf dem Wasserbade im Porcellanschälchen höchstens geringe Spuren von Rückstand.

Metalle: 5 ccm werden mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Schwefelammon versetzt, wodurch keine Veränderung eintritt.

Schwefelsäure: 10 ccm werden mit verdünnter Essigsäure übersättigt und Chlorbaryum zugegeben; es zeigt sich nach längerem Stehen keine Veränderung.

Kohlensäure: 10 ccm werden mit 10 ccm Wasser und 40 ccm Kaltwasser vermischt, wodurch keine Trübung entsteht.

### III. Fabrication von wasserfreiem, flüssigem Ammoniak.

Die neuere Kälteindustrie bedient sich bekanntlich zur Kälteerzeugung der Temperaturerniedrigung, welche beim Verdunsten verflüssigter Gase entsteht und zwar sind es hauptsächlich zwei Gase, welche hier in Betracht kommen, die schweflige Säure (Pictet's Eismaschinen) und das Ammoniak (Linde's Eismaschinen). Letztere scheint weitaus die größte Verbreitung gefunden zu haben, so daß die Kälteindustrie einer der bedeutendsten Consumenten für Ammoniak geworden ist.

Das wasserfreie, verflüssigte Ammoniak wird im Großen genau auf dieselbe Weise und auch in einer fast unveränderten Apparatur hergestellt, wie die flüssige Kohlensäure. Einen speciellen Apparat für diesen Zweck beschreibt das österreichische Patent der Consolidated Refrigerating Company<sup>1)</sup> in New-York vom 17. Januar 1897. Ausführlich behandelt den Gegenstand E. Schmitz<sup>2)</sup> und müssen wir bezüglich der Einzelheiten auf dessen Publication verweisen.

Das Ammoniakgas wird dabei aus höchst concentrirtem Salmiakgeist unter Anwendung von Vacuumapparaten gewonnen und vor der Compression gut getrocknet. Zur Erzielung eines reinen Productes ist es nothwendig, das verflüssigte Ammoniak einige Male im Gasometer expandiren zu lassen, wobei der größte Theil der Verunreinigungen in flüssiger Form zurückbleibt. Trotzdem enthält das meiste, im Handel vorkommende, flüssige Ammoniak nach v. Strombeck's<sup>3)</sup> Untersuchung noch geringe Mengen von Wasser, Aceton, Alkohol, Schmieröl und kohlensaurem Ammoniak, welche seine Gefrierkraft herabdrücken und zum Theil (Alkohol) wahrscheinlich auch die Ursache der an Eismaschinen hier und da beobachteten heftigen Explosionen sind.

H. v. Strombeck<sup>4)</sup> reinigt das Ammoniakgas vor dem Comprimiren dadurch, daß er es bei 90° über geschmolzenes Natrium leitet, welches alle diese Verunreinigungen in fester Form, als Alkoholate z., ausscheidet, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff. Zur Entfernung des letzteren wird das

<sup>1)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 264, 620. — <sup>2)</sup> Zeitschr. für die gesammte Kälteindustrie 1895, S. 161 u. 225. — <sup>3)</sup> Proc. Franklin Inst. 21, VI, 92; Wagner's Jahrbes. 1892, S. 324. — <sup>4)</sup> Amer. Pat. Nr. 477 089, 1892.

Gas nachher über Palladiumschwamm geleitet, welcher das 800 fache Volumen Wasserstoff absorbiert; selbst für große Anlagen sollen nur 250.g dieses kostbaren Materiales erforderlich sein. Jetzt erst gelangt das Gas in die Com-

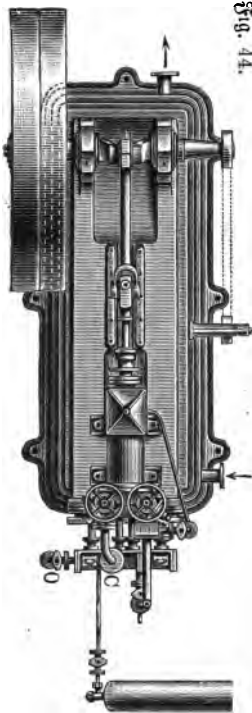


Fig. 44.

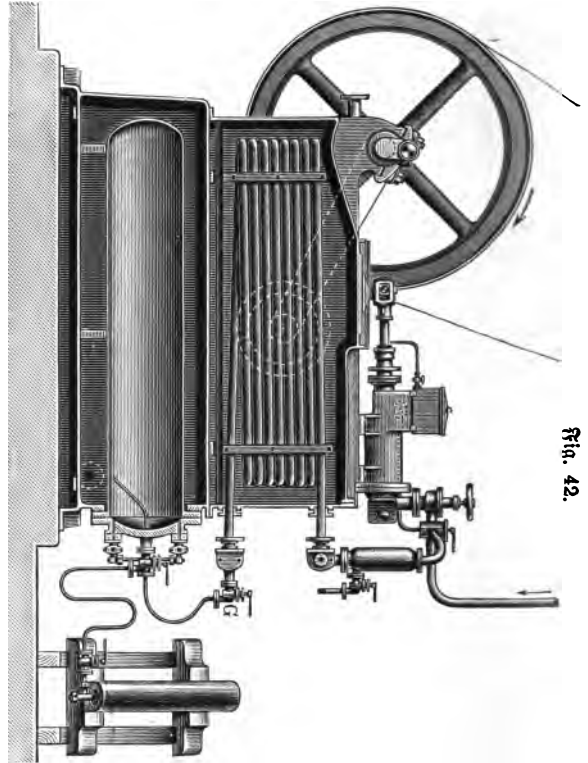


Fig. 42.

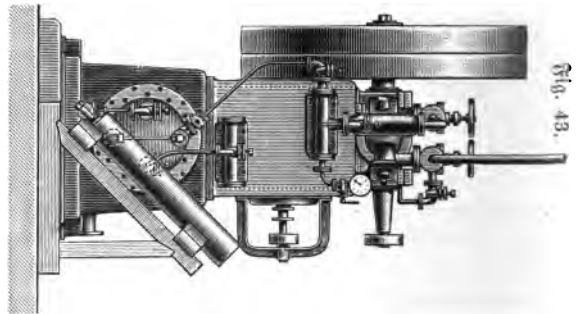


Fig. 43.

pressionmaschinen und liefert eine Flüssigkeit mit einem Reingehalte von 99,995 Proc.

Wir verdanken der Güte der Maschinenfabrik Germania, vormalig J. Schwalbe und Sohn in Chemnitz, folgende freundlichen Mittheilungen



über die Construction der von ihr gebauten Anlage zur Herstellung von wasserfreiem, flüssigem Ammoniak. Die Apparatur (Fig. 42, 43 u. 44) besteht aus einem Ammoniakcompressor mit Stahlventilen, dessen Fundament durch einen Kasten gebildet wird, der in seinem oberen Theile die Condensatorschlange enthält, während in seinem unteren Theile ein geschweißter, schmiedeeiserner Cylinder gelagert ist, der mit dem unteren Ende der Condensationschlange combinirt ist und zum Ansammeln des flüssigen Ammoniacs dient. Das Kühlwasser strömt in den unteren Theil des Kastens ein und fließt an dessen höchsten Punkt ab nach dem Theile, welcher die Condensationschlange enthält, so daß der schmiedeeiserne Sammelsylinder das kälteste Wasser erhält.

Das vom Compressor angesaugte Ammoniacgas wird in die Condensatorschlange gedrückt, in welcher es unter dem Einflusse eines hohen Druckes bei gleichzeitiger Abkühlung sich verflüssigt und nach dem Sammelsylinder abläuft. Durch ein bis auf die tiefste Stelle desselben reichendes Rohr wird der Inhalt des Cylinders in die auf einem hölzernen Gestelle ruhenden Stahlflaschen von etwa 20 kg Inhalt von gleicher Form, wie sie zur Aufnahme flüssiger Kohlenäure dienen, abgefüllt.

#### Aufbewahrung und Transport von flüssigem Ammoniak.

Die Einrichtung der hierzu dienenden Stahlsylinder ist bekannt; die für den Transport flüssigen Ammoniacs geltenden Sicherheitsbestimmungen der deutschen Eisenbahnbehörden lauten:

„Verflüssigtes Ammoniac darf nur in Behältern aus Schweizeisen, Flußeisen oder Gußstahl zur Beförderung angeliefert werden. Diese Behälter müssen nach amtlicher Prüfung einen inneren Druck von 100 Atm. aushalten, ohne bleibende Veränderung ihrer Form und ohne Undichtigkeit zu zeigen; alle drei Jahre muß diese Probe wiederholt werden. Die höchste zulässige Füllung soll 1 kg Ammoniac für je 1,86 Liter Fassungsraum des Behälters betragen. Die Behälter sollen einen amtlichen, in dauerhafter Weise an einer leicht sichtbaren Stelle angebrachten Vermerk tragen, welcher das Gewicht des leeren Behälters, einschließlich des Ventiles nebst Schutzkappe, sowie die zulässige Füllung in Kilogrammen und den Tag der letzten Druckprobe angiebt.“

A. Lange <sup>1)</sup> hat über die Explosionsicherheit der Transportgefäße für verflüssigtes Ammoniac eingehende Versuche angestellt, deren Resultate er kurz wie folgt zusammenfaßt:

1. Der Luftgehalt, welchen durchschnittlich das flüssige Ammoniac des Handels zeigt, übt keinen großen Einfluß auf die Explosionsicherheit der Bomben aus.

2. Beim Erhitzen des flüssigen Ammoniacs in den Transportgefäßen steigt der Druck nicht plötzlich, sondern allmählig so lange, bis die Bombe ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist. Wird weiter erhitzt, so tritt eine raschere Drucksteigerung ein, die sich mit steigender Temperatur immer mehr verlangsamt.

<sup>1)</sup> loc. cit.

3. Die nach den Transportbestimmungen der deutschen Eisenbahnen gefüllten Bomben können bei geschlossenem Ventile unbedenklich auf 65° C. erhitzt werden. Es werden dann erst  $\frac{2}{3}$  des vorgesehenen Prüfungsdruckes erreicht. Ein Zerspringen der Bomben kann erst, soweit diese selbst einwandfrei sind, bei Erhöhung der Temperatur über 68° eintreten.

Aufbewahrung und Transport des verflüssigten Ammoniaks sind somit bei geeigneter Construction der Behälter völlig gefahrlos.

### Eigenschaften und Verwendung des flüssigen Ammoniaks.

Das flüssige Ammoniak findet schon seit einer Reihe von Jahren ausgebreitete Anwendung in der Kälteindustrie und wird in großem Maßstabe zu diesem Zwecke hergestellt. Auch in der chemischen Industrie (besonders der Anilinfarbentechnik) bürgert sich seine Verwendung an Stelle des Salmiakgeistes immer mehr ein und es ist nicht unwahrscheinlich, daß es diesen im Laufe der Zeit, namentlich seit es billig genug in den Handel gebracht wird (zur Zeit kostet 1 kg etwa 1,50 Mt.), immer mehr verdrängt. Neben der großen Frachtersparniß gegenüber dem Salmiakgeist, in welchem man das meist nutzlose Wasser mit verfrachten muß, bietet es den großen Vortheil, daß man es ganz in der Hand hat, es in Form von trockenem Gas oder durch vorheriges Einleiten in Wasser auch als Aequiammoniakflüssigkeit verwenden zu können, ganz abgesehen von der großen Raumersparniß, die es bei der Aufbewahrung ermöglicht und der Vermeidung zerbrechlicher Vorrathsgefäße, wie Glasballons, Thontöpfe u. dergl.

H. v. Strombeck<sup>1)</sup> hat eine Reihe flüssiger Ammoniate des Handels amerikanischen Ursprunges untersucht und dieselben folgendermaßen zusammengefaßt gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
Ammoniak . . . . .	98,976	96,984	98,220	99,792	99,321	99,180
Feuchtigkeit . . . . .	0,040	0,024	0,079	0,078	0,010	0,032
Farblose Flüssigkeit . .	0,950	2,880	1,644	0,117	0,622	0,666
Kohlens. Ammoniak . .	0,030	0,099	0,049	0,004	0,043	0,087
Schmieröl . . . . .	0,004	0,006	0,005	0,009	0,004	0,035
Sand, Eisenoxyd . . .	Spur	0,007	0,003	Spur	Spur	Spur

Die farblose Flüssigkeit lieferte bei der fractionirten Destillation vier Fractionen, von denen die erste hauptsächlich aus Methyllalkohol und Aceton, die zweite aus Methyl- und Aethylalkohol, die dritte aus Aethylalkohol und die vierte aus Isopropylalkohol bestand. A. Lange und J. Herz<sup>2)</sup> untersuchten deutsche Producte; sie ließen den etwa 20 kg betragenden Inhalt einer Versandflasche von der Großindustrie gelieferten, verflüssigten Ammoniaks freiwillig

<sup>1)</sup> loc. cit. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 224.

verdunsten und erhielten daraus 185 ccm einer gelblich bis dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,87, die in der Hauptsache aus Wasser, Pyridinen, Acetonitril, Aethylalkohol mit wenig Maschinenöl und festen Verunreinigungen (Eisenoxyd) bestand; auch Ammoniumcarbonat, Benzol und Naphthalin konnten sie gelegentlich darin nachweisen. Dagegen gelang es ihnen nicht, andere Alkohole, als Aethylalkohol, darin aufzufinden. Das Vorkommen von Aethylalkohol im flüssigen Ammoniak des Handels ist insofern interessant, als damit seine bisher noch streitige Existenz im Steinkohlentheer wohl zweifellos festgestellt ist.

Die Werthbestimmung des verflüssigten Ammoniaks geschieht in der Praxis wohl ausschließlich durch Bestimmung des Verdunstungsrückstandes ohne Rücksicht auf dessen Zusammensetzung. Bunte und Eitner<sup>1)</sup> lassen aus der Versandtflasche unter Druck das flüssige Ammoniak in eine an jedem Ende mit eingeschlifftenem Hahne versehene Pipette (Fig. 45) übertreten und bestimmen den bei langsamer Verdunstung bleibenden Rückstand einschließlic der Zunahme mehrerer vorgelegter Kaliröhren, nachdem die Pipette im Luftbade auf 70 bis 80° erwärmt und ein trockener, kohlenstofffreier Luftstrom durchgeleitet worden ist. Wie Lange und Hefster<sup>2)</sup> gezeigt haben, ist die Methode deshalb ungenau, weil der Luftstrom Benzol, Acetonitril, Alkohol und selbst Pyridin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit fortführt. Urban<sup>3)</sup> modificirt das Verfahren, um es auch für die Praxis verwendbar zu machen, dahin, daß er der Pipette die nebenstehende Form giebt (Fig. 46). Dieselbe ist starkwandig und faßt etwa 70 ccm; ihr cylindrischer Körper von etwa 30 mm lichter Weite verengt sich an einem Ende bis zum Hahne zu einer 5 bis 6 cm langen Röhre von etwa 5 mm lichter Weite und ist mit einer vom unteren Ende der engen Röhre ausgehenden Theilung in Cubicentimeter versehen, der enge, etwa 1 ccm fassende Theil ist in  $\frac{1}{20}$  ccm getheilt. Die ganze Anordnung hat den Zweck, ein Messen, sowohl des flüssigen Ammoniaks, als auch des Rückstandes zu ermöglichen. Das zum Umrechnen des Volumens in Gewichte erforderliche specifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks wurde mit derselben Pipette durch Wägung eines bestimmten Volumens zu 0,617 gefunden und

Fig. 45.

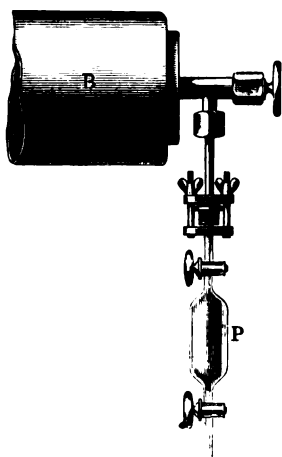


Fig. 46.



<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1897, S. 174. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 1898, S. 2. — <sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1897, S. 720.

das des Rückstandes zu etwa 0,8, bei wasserreichen Präparaten zu etwa 0,9, ermittelt.

Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen <sup>1)</sup> benützt ein 27 mm weites, mit Henkel versehenes Rohr, an welches sich ein 9 mm weites, unteres Rohr anschließt. Das Gefäß faßt bis zu der Stelle, an welcher sich im weiteren Rohre ein kleines Loch befindet, 30 ccm, im unteren Rohre sind 3 ccm in zehn Theile getheilt. Das Rohr wird aus der Bombe gefüllt, bis die Flüssigkeit aus dem Loche abläuft, dann der Verdunstung überlassen und der Rückstand in Procenten abgelesen. Für ganz denselben Apparat hat Koller <sup>2)</sup> einen inzwischen verfallenen Gebrauchsmusterschutz erhalten.

Dieses Verfahren halten Lange und Herz <sup>3)</sup> um deswillen nicht für einwandfrei, weil die specifischen Gewichte des flüssigen Ammoniaks und des Rückstandes nicht gleich sind und weil namentlich bei rascher Verdunstung leicht flüssiges Ammoniak mit heraus geschleudert werden kann, während bei langsamer Verdunstung und feuchter Außenluft sich leicht Wasser an der inneren Rohrwandung niederschlagen und das Volum des Rückstandes vergrößern kann. Lange und Herz haben eine, die specifischen Gewichte (flüssiges Ammoniak bei  $-38^{\circ} = 0,68$ , Rückstand als Mittelzahl  $= 0,9$ ) berücksichtigende Röhre construirt, welche aus einem 30 bis 40 mm weiten Glasrohre besteht, an welches ein enges, mindestens 1,1 ccm fassendes Rohr von etwa 5 mm lichter Weite angeschmolzen ist. Das Rohr faßt im Ganzen etwa 100 ccm, bis zur Marke 49 ccm  $= 33,3$  g Ammoniak; für den unteren engen Theil sind 1,1 ccm in 15 Theile gebracht, so daß jeder Theil  $= 0,2$  Proc. entspricht. Um dem Ganzen eine handliche Form zu geben, ist unten ein Stück Glasstab eingeschmolzen, der sich in einen Holzfuß einschiebt. Oben ist noch ein mattes Täfelchen angeätzt, welches das Aufschieben der Flaschennummer gestattet. Nachdem das Glas bis zur Marke mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist, wird ein mit einem Kerbe versehener Korkstöpsel aufgesetzt und dann der Inhalt der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es tritt ein meist ganz gleichmäßiges Sieden vom unteren Theile aus durch die Flüssigkeitsschicht ein, und in etwa drei Stunden ist der Versuch beendet. Man kann auch die Verdunstung durch Einsetzen des Rohres mit seinem engen Theile in Wasser ohne Gefahr für die Genauigkeit so beschleunigen, daß schon in einer halben Stunde die ganze Flüssigkeitsmenge verdunstet ist.

Ein Fehler der Methode liegt darin, daß in dem Rückstande, namentlich wenn er stark wasserhaltig ist, Ammoniak gelöst bleibt, welches bis zu 25 Proc. betragen kann; die von den übrigen Verunreinigungen des flüssigen Ammoniaks zurückgehaltenen Mengen von Ammoniak sind so gering, daß sie bei dieser immerhin nur annähernden Bestimmung vernachlässigt werden können.

Lange und Herz haben in ihrer ausführlichen, vergleichenden Untersuchung der erwähnten Methoden gezeigt, daß keine derselben wissenschaftlich genaue und einwandfreie Resultate liefert; für eine wissenschaftliche

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 224. — <sup>2)</sup> D. R.-G.-M. Nr. 75 580. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 224.

Untersuchung bleibt also nichts anderes übrig, als aus dem Versandtbehälter eine Probe in ein stark abgekühltes Glasrohr übertreten zu lassen, dasselbe zuzuschmelzen, abzuwägen und dann nach bekannten Methoden das Ammoniak in der abgewogenen Menge zu bestimmen. Für die technische Untersuchung, bei der es mehr auf eine relative Genauigkeit ankommt, genügt das Verfahren von Lange und Herz oder von Urban. Letzteres giebt zu niedrige, ersteres zu hohe Resultate, aber in den meisten Fällen kommt das Mittel aus denselben der Wahrheit sehr nahe. Lange und Pfeiffer ziehen die erstere Methode um deswillen vor, weil die Arbeit mit der Hahnpipette keineswegs angenehm ist und gegenüber dem Auffangen des Ammoniaks im offenen Gläschen große Nachteile besitzt. Sind die Säue der Pipette zu stark gesättigt, so fliegen sie, oder doch einer derselben, sicher bei der Füllung oder gar beim Transporte nach der Wage heraus; haben sie zu wenig Fett, so kann man den einen Hahn nach der Wägung nicht nach Wunsch öffnen. Dabei läuft man Gefahr, sich mit dem flüssigen Ammoniak die Finger zu erfrieren, so daß das Gefühl der Unsicherheit schon von selbst das einfachere Verfahren vorschreibt.

Einigt man sich dahin, nach dem Verfahren von Lange und Herz die Reinheit des flüssigen Ammoniaks zu bestimmen unter Beibehaltung der jetzt üblichen Grenze von maximal 1 Proc. Verunreinigungen, so muß der Fabrikant allerdings stets etwas bessere Waare liefern, als er garantiert. Dabei sollte er aber nach der Ansicht von Lange und Pfeiffer nicht verkennen, daß die Concurrenz der einzelnen Fabriken schon an und für sich auf eine größere Reinheit des Productes hindrängt, so daß also die absolute Differenz zwischen der nach der besprochenen Methode gefundenen und der wirklich vorhandenen Menge an Verunreinigungen immer kleiner wird und daß er seinen Abnehmern die Güte seines Productes gar nicht besser vor Augen führen kann, als durch eine leichte, auch von Ungeübteren ausführbare Untersuchungsmethode.

Auf einen Apparat zur Bestimmung der Verunreinigungen des flüssigen Ammoniaks hat auch C. Richter einen D. R.-G.-M., Cl. 12, Nr. 122 449 erhalten.

#### IV. Fabrication von schwefelsaurem Ammoniak.

Weitaus das meiste Ammoniakwasser der Gasfabriken und Kokereien wird auf Ammonsulfat verarbeitet. In Deutschland wurde diese Fabrication bis zum Jahre 1864 nur bei Eöln und in ziemlich primitiver Weise betrieben. In diesem Jahre übernahmen Vorster und Grüneberg<sup>1)</sup> eine für diesen Zweck bestehende Anlage in Eöln und führten eine rationelle Fabrication ein, welche viel Anklang fand und die Errichtung neuer Anlagen in einer Reihe von Städten zur Folge hatte. Die Entwicklung der Ammoniakindustrie ist daher eng mit dem Namen Grüneberg verknüpft. Noch im Jahre 1880 betrug die Production Rheinland-Westfalens an schwefelsaurem Ammoniak nur etwa 1250 Tonnen; heute producirt Deutschland allein über 50 000 Tonnen

<sup>1)</sup> Horadam, Die chemische Industrie auf der Düsseldorfser Ausstellung 1880, Berlin, S. 18.

und diese Production reicht für den inländischen Bedarf noch nicht aus, da im Jahre 1898 noch über 30 000 Tonnen, namentlich von England, eingeführt wurden. Von dem in Deutschland erzeugten schwefelsauren Ammoniak liefern die Gasanstalten noch heute den Hauptantheil, während die Kokereien mit nur etwas über ein Drittel daran participiren. Wenn aber erst einmal die Gewinnung der Nebenproducte bei allen in Deutschland bestehenden Koksöfen durchgeführt wäre, so würde die deutsche Kokerei allein im Stande sein, über 125 000 Tonnen, also mehr als den gegenwärtigen Bedarf, zu liefern.

Mit der allmählich sich steigernden Production an schwefelsaurem Ammoniak wird der Verbrauch voraussichtlich gleichen Schritt halten, so daß eine Uebersproduction nicht zu befürchten steht, namentlich, da auch die Industrie immer steigende Mengen von Ammoniak absorbiert und eine Ablenkung nach dieser Seite daher leicht durchführbar ist.

Ueberhaupt wird man vielfach in der Lage sein, seine Fabrication je nach dem Marktpreise der einzelnen Ammoniakpräparate einzurichten. Nach Tieftrund<sup>1)</sup> betragen die Fabricationsunkosten auf 1 kg Ammoniak im:

	schwefel- sauren Ammoniak Pfg.	concentrirten Ammoniak- wasser Pfg.	völlig reinen Salmiakgeist Pfg.
1. für Kühlwasser . . . . .	—	1	1
2. „ Dampf . . . . .	4	4	4
3. „ Kalk . . . . .	2	2	7
4. „ Böhne . . . . .	7	7	10
5. „ Schwefelsäure . . . . .	20	—	—
6. „ allgemeine Unkosten . . . . .	1	1	4
	34	15	26

da die gegenwärtigen (1896) Marktpreise derart sind, daß für die in Rede stehenden Producte für 1 kg Ammoniak bezahlt wird:

im Sulfat . . . . .	76 Pfg.
im concentrirten Ammoniakwasser . . . . .	68 „
im reinen Salmiakgeist . . . . .	96 „

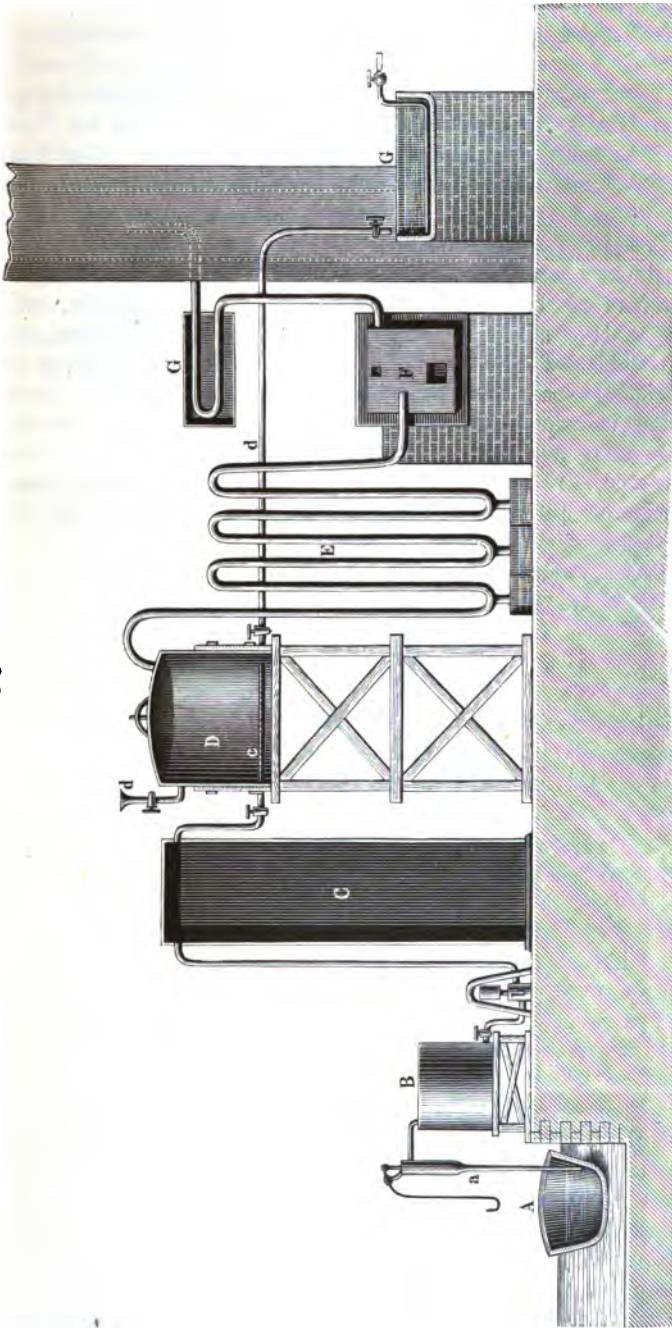
so ist in diesem Augenblicke die Herstellung von chemisch reinem Salmiakgeist am vortheilhaftesten.

In England hat, dank seiner riesigen Theerproduction, die Fabrication von schwefelsaurem Ammoniak schon frühzeitig die größten Dimensionen angenommen. Man arbeitet dort meistens noch in Apparaten mit unterbrochenem Betriebe, doch vollzieht sich nach Fletcher's<sup>2)</sup> Bericht der Uebergang zu continuirlichem Betriebe immer mehr.

Fig. 47 zeigt die zu Old Ford Road im Betriebe stehenden Apparate,

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1896, S. 345; Wagner-Fischer's Jahresber. 1896, S. 60.  
— <sup>2)</sup> Industries 1890, p. 37.

Fig. 47.



mit welchem täglich 100 000 Gallonen = 454 cbm Gaswasser, d. i. das tägliche Product von jährlich 600 000 Tonnen Kohlen, verarbeitet werden.

Das Gaswasser kommt in Canalbooten *A* an und wird aus diesen in einen unmittelbar am Wasser stehenden Klärbottich *B* durch die Pumpe *a* gepumpt. In *B* bleibt es 24 Stunden in Ruhe, wobei sich der Theer unten absetzt und durch einen Hahn im Boden abgelassen wird. Das Wasser wird durch die Dampfpumpe *b* in die Coffey-Blase (vergl. unten) *C* von 9 m Höhe, 3,6 m Länge und 1,5 m Breite gepumpt, in welche unten fünf Dampfrohren (mit Dampf von 2 Atm.) münden. Hier vollzieht sich die Trennung der flüchtigen Ammoniakverbindungen von dem Wasser und den nicht flüchtigen Salzen, welche man mit demselben gewöhnlich in den Canal laufen läßt, weil sie nur 3,5 Proc. des Ammoniak's enthalten und mithin eine Behandlung mit Kalk nicht lohnend machen sollen. (Sollte dieses doch beabsichtigt sein, so muß man das Rückstandswasser in einem besonderen Apparate mit Kalk mengen und abermals in einer Coffey-Blase destilliren.) Die flüchtigen Ammoniakverbindungen gehen oben aus der Blase heraus und gelangen durch ein vielfach mit Löchern von 12 mm durchbrochenes, 62 mm weites Schlangrohr in das Innere des cylindrischen Saturationsgefäßes *D*. Dieses ist aus starkem Blei (20 Pfund per Quadratfuß = 98 kg per Quadratmeter), in seinen unteren zwei Dritteln von starken Hohlen und Eisenreifen umgeben, 1,8 m hoch, 3 m weit. Es wird durch den Hahnrichter *d* zu zwei Dritteln mit einer Mischung aus gleichen Theilen 60 grädiger Schwefelsäure (aus Rohschwefel) und Wasser gefüllt, welche so lange darin bleibt, bis sie fast vollständig gesättigt ist. Man verdünnt die Säure absichtlich, damit das Salz nicht schon in dem Saturator krystallisirt. Nach beendigter Sättigung (wobei jedoch die Flüssigkeit noch ganz wenig sauer gehalten wird) bläst man noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang Dampf durch die Flüssigkeit, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und beim Eindampfen dadurch nicht mehr belästigt zu werden. Die hierbei und während der ganzen Operation sich entwickelnden Gase gehen zuerst durch den Luftcondensator *E*, um die mitkommende Feuchtigkeit zu condensiren, und dann durch ein 175 mm weites Eisenrohr in den Verbrennungsapparat *F*. Dies ist eine viereckige Kammer aus Mauerwerk, etwa 1,5 m breit, 2,4 m lang und 1,2 m hoch, lose gefüllt mit feuerfesten Steinen, welche bei Anfang der Operation rothglühend gemacht werden. Hier entzündet sich das Schwefelwasserstoffgas und brennt dann stets fort. Die heißen Gase gehen durch einen Dampfkessel (angebeutet in *G*), wo sie zur Ersparniß von Brennmaterial dienen, und dann in einen Kamin, in welchem durchaus kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr zu spüren ist (aber wie steht es mit der schwefligen Säure?). — Die Salzlösung aus *D* fließt durch das Rohr *d* in Bleipfannen *G*, 2,4 m Durchmesser, 0,6 m tief, aus Blei von 20 Pfund per Quadratfuß, geheizt durch eine Bleischlange mit 2 Atm. Dampf. Geruch entsteht dabei nicht. Das hier sich auscheidende Ammoniumsulfat wird mit hölzernen Spaten ausgefoggat, etwas gewaschen und auf hölzernen Bühnen abtropfen lassen. Die Mutterlauge dient zur Verdünnung der Säure im Saturationsgefäße. Man zieht diese Arbeitsweise, d. i. Sättigen mit verdünnter Säure und nachträgliches Eindampfen der Salz-



lösung, dem continuirlichen Prozesse, d. i. dem Einleiten in concentrirtere Säure, und fortwährendes Ausschöpfen des Salzes mit Zulauf von mehr Säure, vor, weil das Resultat besser ausfällt (was die auf S. 199 geäußerte Ansicht von W. Smith bestätigt).

Ohne Zusatz von Kalk bei der Destillation arbeitet man auch in der großen Fabrik zu Silvertown, deren Apparat hier gleichfalls beschrieben werden soll, obgleich kaum anzunehmen ist, daß nach Lösung der Schwierigkeiten, welche die Kalkdestillation in technischer Hinsicht bietet, diese Arbeit auf die Dauer beibehalten wird.

Zu Silvertown destillirt man das Gaswasser in Walzentesseln *A* (Fig. 48) von 10 000 Gall. Inhalt, chargirt mit 7000 Gall., mit Hilfe von einigermaßen überhitztem

Dampf in einer geschlossenen Schlange. Man zieht hier Flüssigkeit von mindestens 10 Unzen = 1,025 specif. Gew. vor, weil man, trotzdem man ohne Kalkzusatz arbeitet, stets nur 1 Unze pro Gallone verliert, also z. B. aus einer 12 Unzen-Flüssig-

keit Sulfat = 11 Unzen, aus einer 16 Unzen-Flüssigkeit Sulfat = 15 Unzen bekommt (?). Das Gas strömt durch eine Bleischlange *a* mit Löchern von 6 mm Deffnung (15 cm von einander entfernt) in den Saturator *B* aus Blei, mit Bekleidung von Bohlen und Eisenreifen (vergl. S. 164). Dieser wird mit Schwefelsäure von 1,235 specif. Gew. aus dem Reservoir *C* gefüllt, welches durch eine Luftdruckpumpe gespeist wird. Die aus dem Saturator entweichenden

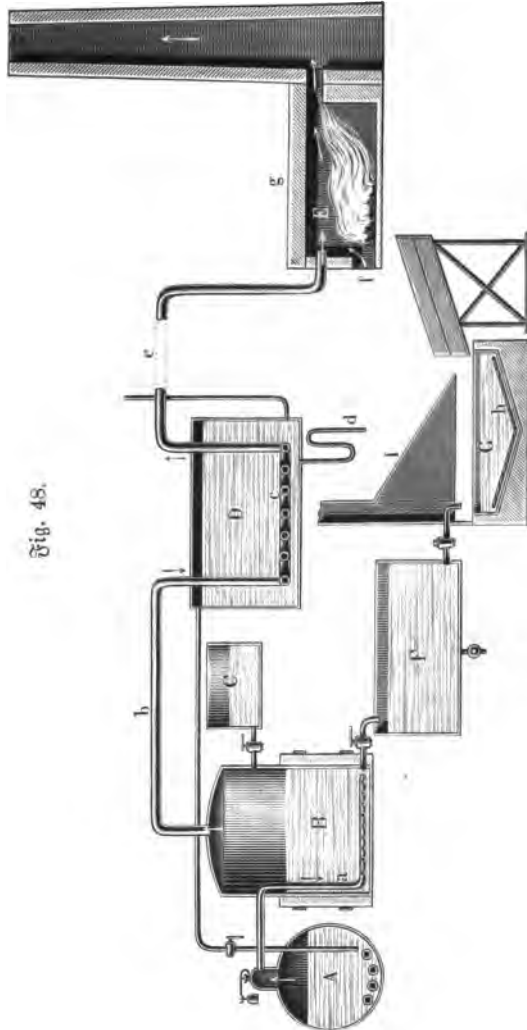


Fig. 48.

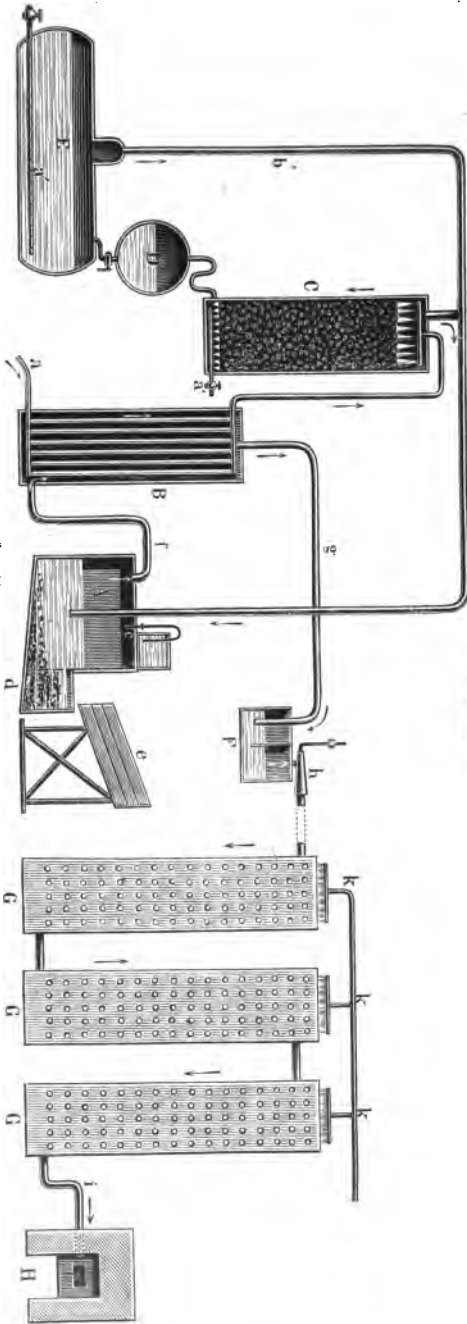


Fig. 49.

Dämpfe und Gase gehen durch das 200 mm weite Rohr *b* in das geschlossene Gefäß *D*, in welchem sie in der Schlange herumgeführt werden; das sich tropfbar Condensirende läuft bei *d* ab. *D* ist mit Gaswasser gefüllt, welches dabei vorgewärmt wird und dann zur Speisung von *A* dient. Die Gase gehen aus diesem Gefäße wieder heraus, werden noch weiter durch Luft gekühlt, indem sie in einer 100 m langen Rohrleitung *e* um das Fabrikgebäude herumgeführt werden, so daß sich fast alles Wasser tropfbar verdichtet, und dann zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs in den Dfen *E* geführt, wo ein Feuer von Abfallkohle unterhalten wird. Bei *f* strömt zugleich Luft ein, und die Verbrennung wird noch mehr gefördert dadurch, daß die Gase unter dem glühenden Gewölbe *g* hinstrreichen müssen. Die schweflige Säure geht in die Luft.

Die Lauge von Ammoniumsulfat aus *B* fließt in den Klärkasten *F* ( $2,7 \times 2,7 \times 0,6$  m), aus diesem durch einen 10 cm vom Boden entfernten Dahn in die Verdampffanne *G* (6 m lang, 1,5 m breit, 0,6 m tief, wovon die Hälfte auf den conischen Theil kommt).

Die Heizung erfolgt durch die Dampffschlange *h*; die Dämpfe gehen durch den Schwadenfang *I* fort <sup>1)</sup>.

Die Einrichtungen der großen Fabrik in Bedkton unterscheiden sich von den eben beschriebenen nicht nur in den Einzelheiten der Construction, sondern auch dadurch, daß hier auf die Destillation mit Kalk nicht Verzicht geleistet und daß die Saturation mit Säure in continuirlichem Prozesse und ohne Eindampfen der Laugen vorgenommen wird. Fig. 49 giebt eine Skizze des Apparates. Das Gaswasser wird bei *a* in einen Thurm *B* gepumpt, den es in vielen Röhren von unten nach oben durchströmt, während in dem leeren Raume des Thurmes die heißen Gase des Saturators *A* aufsteigen und das Gaswasser dadurch vorwärmen. Letzteres gelangt oben in den vieredigen Eisenturm *C*, 1 m × 1 m × 6 m, welcher mit Retortengraphit gefüllt ist. In diesem fließt das Gaswasser herab, während Dampf durch das Rohr *a* einströmt und die flüchtigen Ammoniatverbindungen austreibt, welche aus dem Rohre *b* entweichen. Das Wasser gelangt unten bei *D* in einen kleinen als Reservoir dienenden Kessel und aus diesem nach Bedarf in den liegenden Walzenkessel *E*, in dem es mit Kalk vermischt wird; der durch ein vielfach durchlöcheretes Rohr einströmende Dampf besorgt das Umrühren und zugleich die Destillation. Die Dämpfe entweichen durch *b'* und vereinigen sich mit denen in *b*, um in den Saturator *A* zu gehen. Dieser ist ein großes Bleigeßäß, in welches bei *c* fortwährend ein dünner Strahl von 60 grädiger Schwefelsäure einfließt. An dieses stößt der oben offene Kasten *d*; die Trennungswand zwischen diesem und *A* geht nicht bis zum Boden, ist aber stets durch Flüssigkeit abgesperrt, so daß hier kein Gas entweichen kann. Bei der Concentration dieser Säure scheidet sich das entstehende schwefelsaure Ammoniak in fester Form aus, wird auf dem schiefen Boden von *A* nach *d* herausgezogen, mit gelochten Schaufeln ausgefogg und auf den Holzbühnen *e* abtropfen lassen; die Mutterlauge fließt stets nach *A* zurück und das hinreichend abgetropfte Salz wird sofort in den Handel gebracht. Die heißen und sehr wasserreichen Gase und Dämpfe, welche aus *A* entweichen, gehen zuerst durch *f* nach *B*, um das Ammoniakwasser vorzuwärmen (s. oben), dann durch *g* in ein Waschgefäß *F*, wo sie durch ein Körtling'sches Gebläse *h* unter Wasser durchgepreßt und dadurch etwas gewaschen und gekühlt werden. Die vollständige Kühlung und Condensation des Wasserdampfes (welcher sonst die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs beeinträchtigen würde) erfolgt in den Thürmen *G G G*, welche von zahlreichen durch und durch gehenden Röhren durchbrochen sind, so daß sehr ausgiebige Luftkühlung stattfindet, und unten Flüssigkeit abläuft. Im Sommer wird außerdem noch durch Veriefelung der Thürme mit kaltem Wasser durch die Röhren *kk* für weitere Abkühlung gesorgt. Das kühle und trockene Gas geht nun durch *i* nach dem Verbrennungsofen *H*, wo es durch ein Koksfeuer mit Luftzutritt, ganz wie im vorigen Falle, geführt wird, um den Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure zu verbrennen. Dieser Apparat scheint einer der

<sup>1)</sup> Eine genaue Zeichnung und Beschreibung der hier nur angedeuteten Dampfkonzentrationspanne findet sich in *Unge's Sodaindustrie*, 2. Aufl., I, S. 608 ff.

besten der früheren Apparate zu sein. Jeder derselben kann 100 Tonnen wöchentlich produciren. Neuerdings hat man die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs aufgegeben und absorbirt ihn in gewöhnlichen Eisenoxyd-Gasreinigern, was jedoch nicht ganz zu befriedigen scheint.

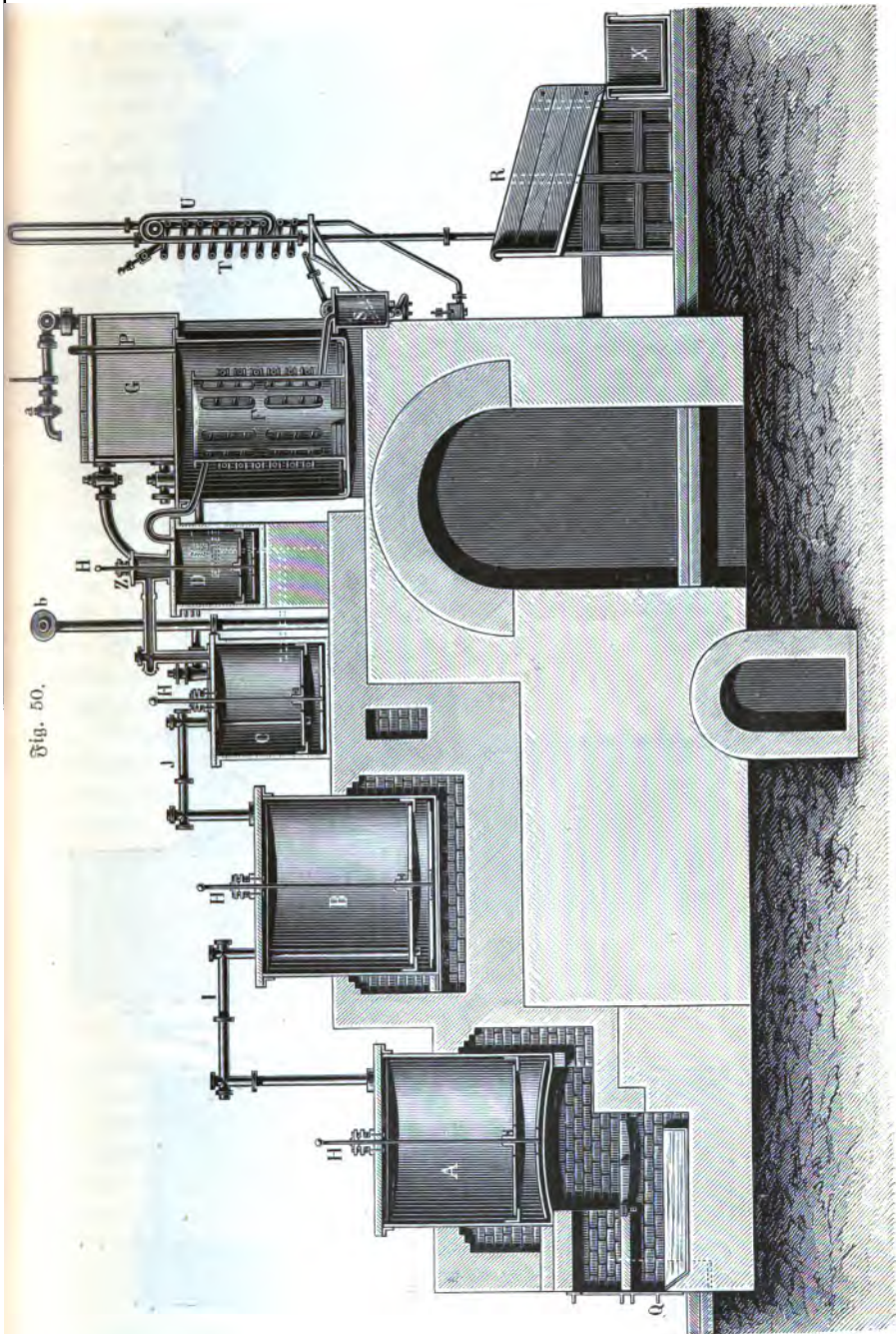
In einer holländischen Fabrik functionirt folgender Apparat, den Lunge in Thätigkeit sah. Drei horizontale Cylinder arbeiten zusammen. Die ersten beiden erhalten Kalkmilch, aber diese wird erst nach Austreibung der meisten flüchtigen Ammoniaksalze eingepumpt. Die Gase und Dämpfe gehen durch den dritten Cylinder und dann in das Sättigungsgefäß, welches von der gewöhnlichen Form, ungefähr gleich Fig. 67, S. 198, ist. Die in dem geschlossenen Theile desselben entwickelten Gase werden durch ein Rohr abgeführt und zuerst durch Gaswasser, dann durch kaltes Wasser abgekühlt und zuletzt in ein Koksfeuer über dem Koft eingeführt, um dort zu verbrennen. Der ganze Saturator, einschließlich des offenen Theiles, ist von einer großen hölzernen Haube bedeckt, von welcher ein Rohr zu dem hohen Schornstein führt, um jeden Geruch auch aus dem offenen Theile zu vermeiden. Man wendet Säure von 60° Bé. an und trocknet das ausgejoggte Sulfat auf von unten geheizten Eisenplatten.

#### Apparat von A. Mallet<sup>1)</sup>.

Von diesem schon 1841 construirten Apparate, welcher dem vorigen ähnlich, aber complicirter ist, arbeiteten noch 1888 eine ganze Anzahl in der großen Fabrik der Pariser Gasgesellschaft zu La Villette, was seine gute Function erweist.

Er ist in Fig. 50 im Längsschnitt, in Fig. 51 (a. S. 170) zur Hälfte von oben gesehen, zur Hälfte im Horizontalschnitt, in Fig. 52 (a. S. 172) von hinten gesehen abgebildet. Er besteht aus zwei gleichen Batterien, jede von drei Kesseln, *A*, *B* und *C*, von etwa 50 Hectoliter Inhalt, von denen die unteren *A* und *B* durch directes Feuer erhitzt werden. Sie sind mit durch Stopfbüchsen im Deckel gehenden Rührvorrichtungen *HH* zur Mischung des Gaswassers mit Kalk und zur Verhütung des Anbrennens versehen. Der oberste Kessel *C* dient als Waschapparat, und wird durch die aus *B* kommenden Dämpfe zugleich erwärmt. Von *C* gelangt das Gas in ein 20 bis 25 m langes Schlangenrohr, welches in dem Behälter *F* liegt und durch Gaswasser gekühlt wird. Die hier condensirte Flüssigkeit fließt nach *S* und von da in den Sammelbehälter nach *Y*. Die Gase passiren, aus dem oberen Theile von *S* austretend, ein Schlangenrohr *T* mit Luftkühlung, aus welchem sie durch die mit Sicherheitsvorrichtung *U* versehenen Röhren in den Absorptionstrog *V* gelangen. Die in *T* condensirten Producte fließen in den Sammelbehälter *Y* zurück.

<sup>1)</sup> Die Zeichnung und Beschreibung ist entnommen aus Schilling's Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 579, mit Ergänzungen aus Payen's *Traité de Chimie industrielle*, 6. Aufl., II, 979, und nach Beobachtungen Lunge's zu La Villette selbst.



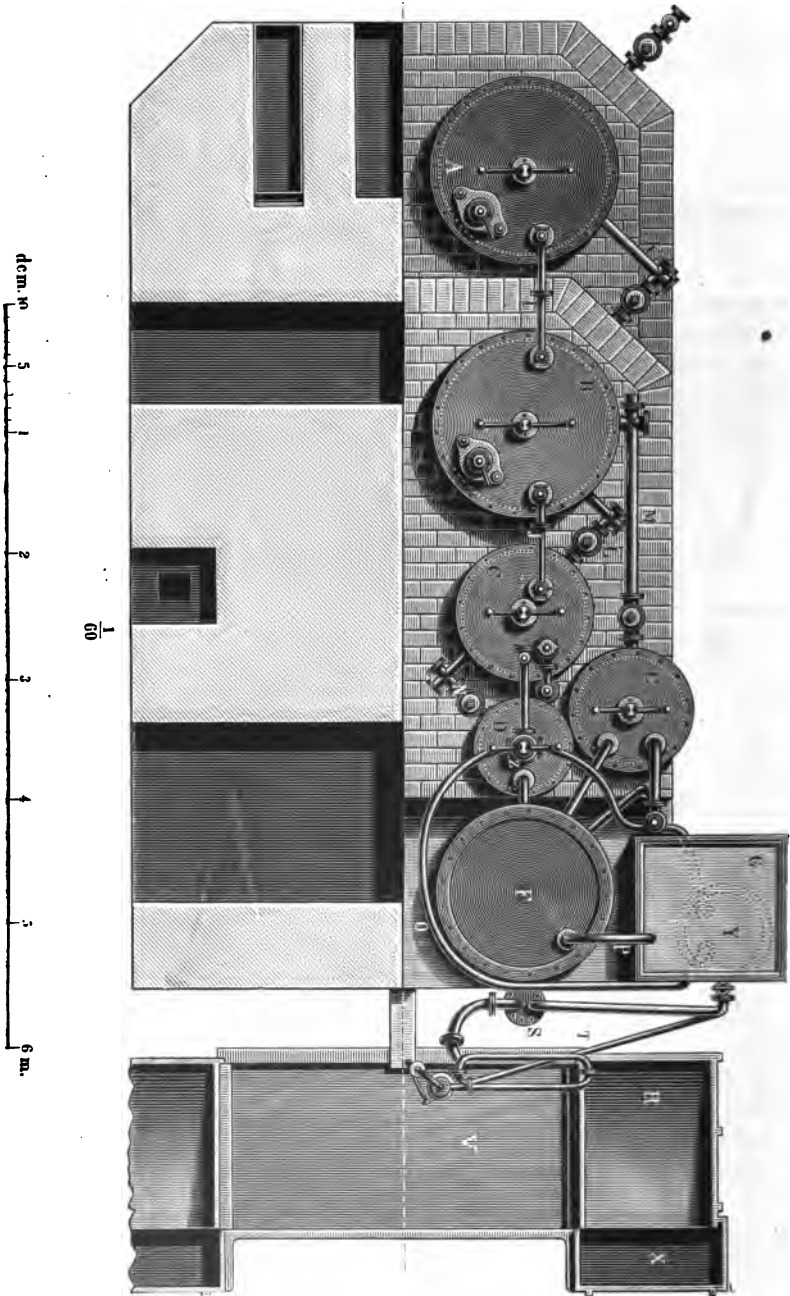


Fig. 51.

Das Gaswasser wird nach vollständiger Befreiung von Theer durch den Hahn *a* aus einem Reservoir in das Meßgefäß *G* geleitet. Das letztere steht durch einen Hahn am Boden mit dem Kühler *F* in Verbindung; ein oben abzweigendes Rohr führt zu dem für die Bereitung der Kalkmilch dienenden Kessel *E*. Die Kessel *ABCD* stehen unten durch die Röhren *KLN* und oben durch die Röhren *IJ*, die im Inneren bis nahe auf den Boden der Kessel *B* und *C* reichen, in Verbindung. Das Rohr *M* führt die Kalkmilch aus dem Behälter *E* in den Kessel *B*. Durch das Rohr *O* kann der Inhalt des Behälters *Y* nach dem Kessel *D* entleert werden. Das Rohr *P* dient zur Ableitung der aus dem Kühler *F* sich entwickelnden Dämpfe nach *G*. *Z* ist ein Dreiweghahn, welcher die nach *D* zusammenlaufenden Röhren abwechselnd in Verbindung zu setzen gestattet. In *Q* befindet sich die Feuerung, welche zunächst den Kessel *A* umspült und dann unter *B* durchgeht. *RR* sind Holzgestelle, welche mit Blei beschlagen sind, und zum Abtropfen der Säure von den ausgeschiedenen Ammoniaksalzen dienen. *X* ist ein Bleikasten zur Aufnahme der Mutterlaugen, welche wieder nach *V* zurückgehen.

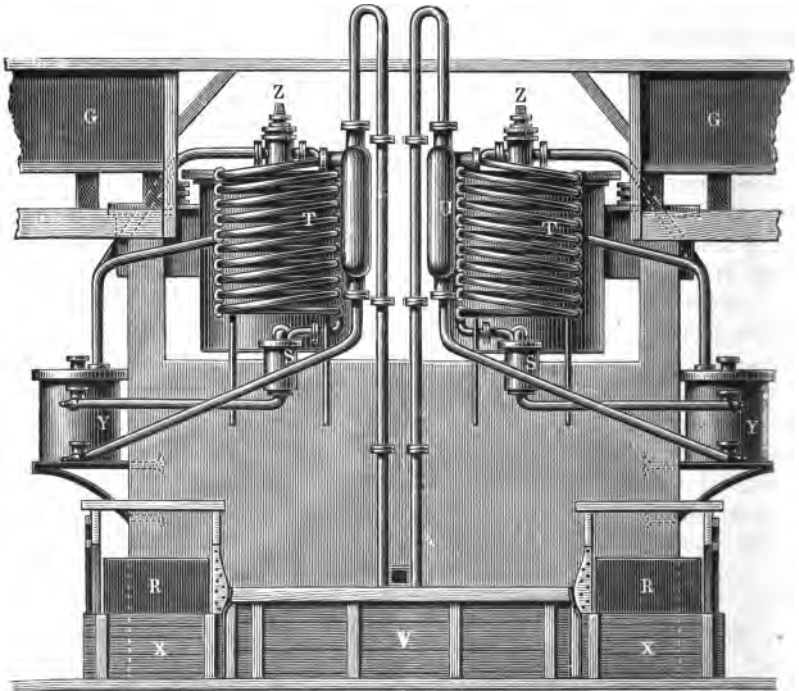
Die meist verwendeten Sättigungströge sind aus Holz und mit Bleiplatten ausgeschlagen; das Ammoniakgas strömt durch ein am Boden liegendes horizontales Bleirohr in die Säure oder das Wasser. Der Kasten ist luftdicht mit einem Deckel verschlossen; die nicht absorbirbaren Gase entweichen durch ein Rohr in den Schornstein.

Wenn die Darstellung von Ammoniakgeist beabsichtigt wird, so muß man selbstverständlich die ganze Menge des zur Zersetzung der Ammoniaksalze nöthigen Kalkes vor Beginn der Destillation in den Kessel bringen, da sonst eine Verunreinigung des Productes durch flüchtige Ammoniakverbindungen stattfinden würde (genügt doch nicht hierzu!). Für die Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmial ist ein geringerer Kalkzusatz hinreichend; manchmal unterläßt man einen Zusatz von Kalk ganz und gar und verzichtet dann auf die geringen Mengen des aus den nichtflüchtigen Ammoniaksalzen des Gaswassers erhältlichen Ammoniake.

Hierzu mögen noch folgende, aus persönlicher Beobachtung des Processes in La Villette bei Paris geschöpfte Notizen gegeben werden. Man versetzt nur einen kleinen Theil des Gaswassers in dem Gefäße *E* mit Kalk, eine halbe Stunde vor der Operation, während der größte Theil des Gaswassers aus *G* nach *F* fließt, um dort zur Kühlung zu dienen und sich selbst dabei vorzuwärmen. Es fließt dort continuirlich unten ein und oben wieder ab. Die Destillirgefäße haben (was auf der Figur nicht angegeben ist) Sicherheitsventile und Wasserstandsrohren. Die Flüssigkeit aus *A* wird nach Beendigung der Destillation direct in den Abzugscanal gelassen. Die Schlange in *F* hat 50 mm Weite und neun Windungen. Wenn man nicht Ammoniakflüssigkeit, sondern schwefelsaures Ammoniak machen will, so fällt die Schlange *T* fort; statt derselben ist ein Cylinder von 3 m Höhe und 0,5 m Durchmesser vorhanden, in welchen das aus *S* austretende Gasrohr fast bis zum Boden eintritt. Dieser wird dadurch etwa ein Drittel voll gehalten, daß ein umgekehrt heberförmig gekrümmtes Ueberlaufrohr vorhanden ist; das Ueberfließende gelangt

in dasselbe Sammelgefäß *Y*, wie das aus *S* ausfließende. Aus dem Cylinder geht das Gas durch ein mit Welter'scher Sicherheitsröhre gegen Zurücksteigen versehenes Eisenrohr zu einem großen Bleikasten, in welchen es durch zwei bleierne, auf dem Boden liegende, mit vielen Löchern durchbohrte Röhren ausströmt. Der Kasten ist mit Schwefelsäure von 53° B $\acute{e}$ .<sup>1)</sup> zu zwei Dritteln gefüllt und mit einem dachförmigen Deckel versehen, aus welchem die entweichenden Gase (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) durch ein hölzernes Abzugrohr in den Schornstein abgeführt werden. Von Zeit zu Zeit wird das auskristallisirte Ammoniumsulfat mit hölzernen Spaten ausgefogggt, auf bleiernen geneigten Bühnen abtropfen lassen und in einer geheizten Trocken-

Fig. 52.



stube auf Holzgestellen oder auf durch verlorenes Feuer geheizten Eisenplatten getrocknet.

Wenn sich in dem Gefäße *Y* eine hinreichende Menge Flüssigkeit durch Condensation angeammelt hat, also etwa einmal stündlich, stellt man auf einige Minuten den Dreiveghahn *Z* so, daß das Gas nicht mehr aus *D* nach der Schlange *F*, sondern nach *Y* streicht (wie es aus Fig. 51 und 52 ersichtlich ist). Der Druck desselben treibt dann die Flüssigkeit aus *Y* durch *O* nach *D*,

<sup>1)</sup> Bei dieser Stärke kann man nur dann mit continuirlichem Auskristallisiren des Salzes arbeiten, wenn das Ammoniakgas noch etwa 80° warm nach *V* einströmt.



so daß eine Pumpe hierfür entbehrlich ist. Das Rohr *O* muß natürlich in *Y* bis fast auf den Boden reichen. Das Auslaufen des Inhaltes von *A* und das Nachlaufen aus den übrigen Gefäßen *B*, *C* und *D* findet alle drei Stunden statt, wobei die Rührwerke beständig gehen.

Jeder Apparat wird mit 1200 Liter Gaswasser beschickt und in 24 Stunden werden sechs Operationen gemacht. Man braucht dazu für jede Beschickung 130 Liter gelöschten Kalk und 200 Liter Koks als Brennmaterial. Ein Cubikmeter Gaswasser von 2,5° B<sub>é</sub>. giebt 70 kg Sulfat, jeder Apparat also täglich etwa 500 kg. Zu La Billette macht man täglich 10 Tonnen schwefel-saures Ammoniat in 10, und 5 Tonnen Ammoniakflüssigkeit in vier Mallet'schen Doppelapparaten.

Ein Uebelstand des Apparates ist es, daß das Schwefelwasserstoffgas ohne Weiteres in den Kamin geht; auch ist derselbe ziemlich unnötig complicirt, und den neueren Apparaten von Grüneberg und Feldmann entschieden nachstehend.

*A. Mallet* hat seinen Apparat später dadurch verbessert, daß er die Kühlschlangen durch stehende Röhrenkühler ersetzte, ähnlich wie sie bei dem Benzolrectificationsapparate Fig. 181, Bb. I, S. 644, gezeigt worden sind; ferner durch Zufügung einer gewöhnlichen Rectificationscolonne.

Schon 1841 benutzte *Newton* die *Coffey'sche* Construction zum Abtreiben des Ammoniak's, aber ohne Verwendung von Kalk. Sein Vorgehen bedeutet gleichwohl einen Wendepunkt in der Ammoniakindustrie, weil der von ihm verwendete, noch unterbrochen arbeitende Apparat typisch geworden ist für die neueren, continuirlichen und mit Kalk arbeitenden Constructionen.

*Coffey's* Blase (*Coffey still*), welche in England sehr viel für fractionirte Destillation aller Art angewendet wird, ist natürlich auch eine Anwendung des gewöhnlichen Dephlegmationsprincipes, aber in eigenthümlicher Weise. Fig. 53 (a. f. S.) stellt eine solche Blase dar, welche sich von der für Spiritusrectification bestimmten nur dadurch wesentlich unterscheidet, daß hier statt Kupfer durchgängig Eisen verwendet ist. Sie besteht aus einem oblongen Gefäße *B* und zwei darüber stehenden Colonnen *CDEF* und *GHIK*. Die erstere heißt der Analysator, die zweite der Rectificator. Das ganze ist aus 15 cm starkem Holze mit innerer Bleifütterung gemacht und erleidet daher nur sehr unbedeutenden Wärmeverlust durch Ausstrahlung. Das Gefäß *B* ist durch die horizontale metallene Scheidewand *cd* in zwei Kammern *B'* *B''* getheilt. Diese Scheidewand enthält zahlreiche Löcher zum Durchlassen des Dampfes und außerdem verschiedene sich nach oben öffnende Ventile *eeee*, für den Fall, daß zu viel Dampf entwickelt wird, diesen durch die Löcher entweichen lassen zu können; auch reicht von der Scheidewand das unten hydraulisch abgeschlossene Rohr *VV* bis beinahe auf den Boden von *B''* und kann durch die oben durch eine Stopfbüchse gehende Stange *t* mit einem Ventile am oberen Ende verschlossen werden. *xx* sind Wasserstandsgläser für *B'* und *B''*. Der Analysator *CDEF* ist durch die eisenblechernen Scheidewände *gh* in 12 Kammern *fff* getheilt. Auch diese Scheidewände enthalten zahlreiche Löcher und sich nach oben öffnende Ventile *oo*; jede derselben enthält auch ein Ueberlaufrohr *p*,

welches 25 mm über die Platte hervorrägt, so daß eine Flüssigkeitsschicht von entsprechender Höhe auf der Platte stehen bleibt; unten auf der nächsten Platte tauchen diese Röhren in leichte Wasserverschlüsse, so daß kein Dampf durch sie

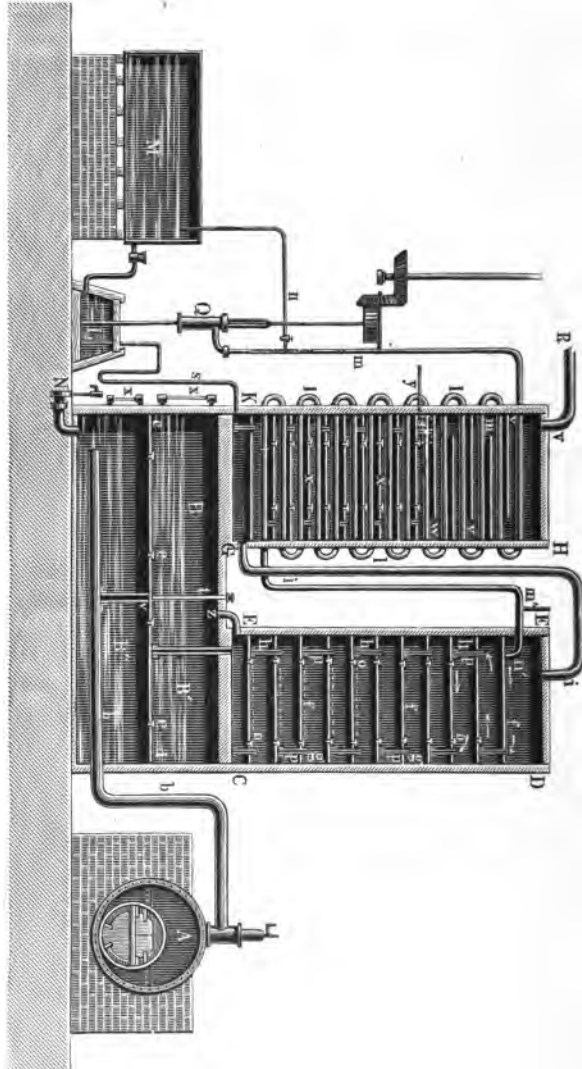


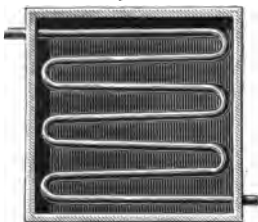
Fig. 58.

entweichen kann. Diese Ueberlaufrohren sind abwechselnd an den gegenüberliegenden Seiten angebracht.

Die Colonne *GHIK*, der Rectificator, ist in ähnlicher Weise in 15 Kammern getheilt. Die unteren zehn derselben, *kk*, sind ganz wie diejenigen des

Analysators durch Scheidewände mit Löchern, Ventilen und Ueberlauf Röhrchen getrennt. Ueber der obersten befindet sich eine massive Metallscheidewand mit nur einem großen Loche *w* zum Durchlassen der Dämpfe und der Ueberlauf Röhrche *s'*. *w* ist mit einem aufrechten Rande umgeben, welcher das Zurücklaufen der höchst rectificirten Flüssigkeit verhindert. Unter *s'* befindet sich ein Wasserverschluß von erheblich größerer Tiefe als die anderen, aus welchem das Rohr *y* die condensirte, aber noch heiße, höchst rectificirte Flüssigkeit in eine Kühlschlange abführt <sup>1)</sup>. Die obersten fünf Kammern *vv* sind nur durch massive Metallscheidewände getrennt, mit je einem großen Loche an abwechselnden Seiten, durch welches die Dämpfe aufwärts und die Flüssigkeit abwärts gehen; sie haben nur den Zweck, die Dämpfe zum Zickzacklaufe um das Schlangrohr *mm* zu zwingen und dadurch besser zu kühlen. Dieses Rohr läuft in allen 15 Kammern in mehreren Windungen hin und her, wie es Fig. 54 im Grundrisse zeigt; die Bogenstücke *ll* stellen die Verbindung zwischen den Rohrstücken je zweier Kammern her, so daß von der Pumpe *Q* an eine continuirliche Rohrlänge *mm* nach oben, durch alle Kammern des Rectificators von oben nach unten, dann wieder außen von unten nach oben sich erstreckt und endlich bei *n'* oben im Analysator aufhört. *M* ist das Vorrathsgesäß für die zu destillirende Flüssigkeit, *L* der Brunnen für die Pumpe *Q*, welche continuirlich arbeitet und etwas mehr liefert, als nothwendig ist, um den Apparat im Gange zu halten; das Ueberflüssige läßt man durch das mit Hahn versehene Rohr *n* nach *M* zurücklaufen und kann hierdurch die Arbeit genau reguliren. Die nöthige Wärme wird durch den Dampfkessel *A* geliefert; das von diesem ausgehende Dampfrohr *bb* vertheilt sich in dem Recipienten *B'* in verschiedene durchlöcherete Zweigröhren, welche in der Zeichnung nicht sichtbar sind.

Fig. 54.



Beim Anfange einer Operation setzt man die Pumpe *Q* in Bewegung, bis alle Windungen von *mm* gefüllt sind und das Gaswasser aus *n'* auszufließen anfängt. Dann stellt man die Pumpe still und läßt Dampf durch *bb* ausströmen. Dieser geht durch die Kammern *B' B''*, dann durch das Rohr *s* in den Analysator, und oben aus diesem durch *i* heraus, um unten in den Rectificator bei *G* einzutreten. Hier steigt er wieder durch die Kammern *kk* auf, um die Zickzackröhren herum, und erhitzt das Gaswasser in denselben. Wenn der Aufseher durch Befühlen der Bogenröhren *ll* merkt, daß etwas über die Hälfte der zweiten Colonne warm geworden ist, so setzt er die Pumpe wieder in Gang. Das Gaswasser strömt nun fast siedend heiß aus *n'* in den Analysator und fließt in diesem von Kammer zu Kammer durch die Ueberlauf Röhrchen *pp* abwärts, wie es in den obersten Kammern durch Pfeile angegeben ist. Die Flüssigkeit kann nicht durch die Löcher in den Scheidewänden *gh* fließen,

<sup>1)</sup> Dies kann bei Ammoniakwasser weglassen, außer wenn man Ammoniakflüssigkeit im Apparate selbst bereiten will.

weil die Zahl und Weite derselben so regulirt ist, daß sie eben nur zur Passage des unter einem gewissen Drucke stehenden Dampfes von unten nach oben hinreichen. Dieser bläst daher in jeder Kammer zahlreiche Strahlen durch eine dünne Schicht der Flüssigkeit hindurch und treibt aus ihr die flüchtigen Ammoniaksalze so vollständig aus, daß, wenn sie in *B* ankommt, keine Spur davon mehr vorhanden ist. Wenn man sich durch das Wasserstandsglas *x* überzeugt, daß *B'* beinahe voll ist, öffnet man das Ventil bei *t*, und läßt den Inhalt von *B'* nach *B''* gehen. Wenn auch dieses voll ist, entleert man seinen Inhalt durch den Bodenhahn *N*, läßt den Inhalt von *B'* wieder nach *B''* fließen und arbeitet so continuirlich fort, so lange noch Gaswasser zur Destillation vorhanden ist. Das heiße aus *B''* ablaufende Phlegma dient noch zur Vorwärmung des Speisewassers für den Dampffessel *A*.

Wir haben also gesehen, wie das Wasser unten ankommt, alles flüchtigen Ammoniaks beraubt. Der Dampf seinerseits nimmt in den zwölf Kammern des Analytators eine Menge von Ammoniak mit, indem er sich theilweise condensirt. Das Gemenge geht nun durch *i* in den Rectificator, umspült die Röhre *mm*, erhitzt deren Inhalt und verliert dabei durch Condensation immer mehr Wasser, welches sich siedend heiß auf den Zwischenwänden niederschlägt. Was durch *w* entweicht, ist schon fast ganz wasserfreies Ammoniak, und dieses, nachdem es sich in den Kammern *vv* noch mehr gekühlt und das letzte Wasser abgegeben hat, entweicht durch *R* in den Saturator. Wenn man Ammoniakflüssigkeit machen will, also eine mit Kalk versetzte Flüssigkeit verarbeitet, so bläst man weniger Dampf ein, wobei die Abtheilungen *vv* auf gewöhnliche Temperatur kommen, und kann dann aus der Röhre *y*, am besten noch mit Einschaltung eines Kühlrohres, beliebig starke Flüssigkeit erhalten. Das sich in dem Rectificator weiter unten condensirende Wasser enthält noch etwas Ammoniak und läuft daher durch das Rohr *s* nach *L* zurück, um wieder durch *Q* aufgepumpt zu werden.

Die Operation wird ganz einfach durch Beobachtung des Thermometers *m'* regulirt, welches zeigt, wie heiß das Gaswasser aus *n'* ausfließt. Wenn es zu heiß ist, pumpt man mehr, im umgekehrten Falle weniger Gaswasser ein, was durch Stellung des Ueberlaufhahnes von *n* im Augenblicke bewirkt wird.

Natürlich kann man, je nach dem Umfange der Fabrication, mehr oder weniger große und hohe Coffey-stills anwenden und muß die Zahl der Dampfröhren, sowie die der Kammern, dem entsprechend anordnen. Für weniger als eine Leistung von 10 000 Gallonen = 45 cbm Ammoniakwasser pro 24 Stunden sollen sich Coffey-stills nicht rentiren. Bisweilen macht man dieselben viel einfacher, nur mit inneren horizontalen Zwischenwänden (bis 60), welche abwechselnd an verschiedenen Seiten Oeffnungen lassen und so eingerichtet sind, daß sie eine dünne Flüssigkeitsschicht zurückhalten, deren Ueberfluß immer von einer Einlage auf die nächste und schließlich auf den Boden läuft. Das Patent von Brullé & Leclerc (E. P. Nr. 1086, 1880) kommt auf dasselbe heraus.

Die Arbeit in der Fabrik zu Hyde ist ganz ähnlich der vorigen. Man verwendet hier bedeutend stärkeres Gaswasser, nämlich  $7\frac{1}{2}^{\circ}$  Tw. = 1,037

specif. Gew. Die Lauge des Ammoniumsulfats wird auf  $52^{\circ}$  Tw. = 1,26 specif. Gew. eingedampft. (Dies ist auch sonst die dafür gebräuchliche Stärke.) Die Coffey-stills sind hier 5,4 bis 7,5 m hoch, 1,8 bis 3 m lang und 0,3 bis 0,6 m breit, mit 20 bis 30 Scheidewänden, je 75 mm von einander entfernt; oben bleibt ein Raum von 15 cm, unten ein solcher von 60 cm (anstatt des Recipienten *B* in Fig. 53). Man wendet Dampf von 1,3 bis 2 Atm. Ueberdruck an.

### Grüneberg's Apparät

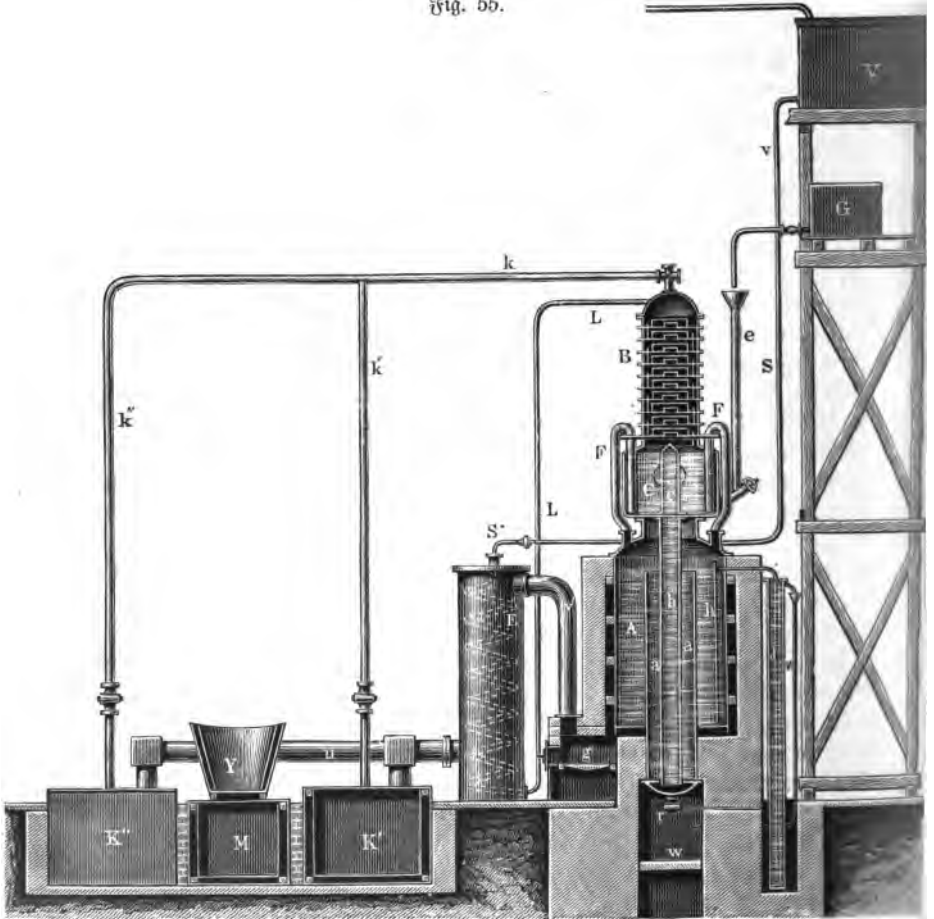
gehört zu den besten, ist aber mehrmals umgeändert worden. Sein älterer Apparat <sup>1)</sup>, aus drei über einander stehenden Kesseln bestehend, ist durch einen neueren Apparat <sup>2)</sup> überholt worden, und soll deshalb nur der letztere hier beschrieben werden, wie er schon in vielen Fabriken mit vollem Erfolge fungirt. Ein Hauptvorthail desselben ist der, die Anlagerung von Kalkkrusten an der Heizfläche der Kessel zu verhüten, und die Entfernung der Kalkrückstände ohne allen Zeitverlust zu gestatten. Die Fig. 55 (a. f. S.) giebt eine Ansicht desselben, theilweise im Durchschnitt. Ein stehender cylindrischer Kessel *A*, welcher von der Feuerstelle *g* aus durch Ringzüge geheizt wird, hat in seinem Inneren ein verticales centrales Rohr *aa*, dessen unterer Theil unter den Boden von *A* und die Feuerzüge herabreicht und mittelst eines Siebbodens *d* und Ablasshahnes *r* verschlossen ist. Ueber dem Kessel *A* befindet sich ein Gefäß *C*, welches aus dem Reservoir *G* durch *e* mit Kaltmilch gespeist wird, und darüber eine Rectificationscolonne *B* von der bekannten, aus der Spiritusfabrikation hergenommenen Art. Die Röhren *FF* gehen von dem Deckel des Kessels *A* aus, treten in das Kaltmilchgefäß *C* ein und enden nahe über dessen Boden mit vielen kleinen Löchern. Durch sie werden die in *A* erzeugten Dämpfe in die Kaltmilch geführt, welche sie beim Durchströmen stets aufgerührt halten; sie gehen dann weiter durch eine der Kammern der Colonne *B* nach der anderen. Diese Abtheilungen werden oben durch das Rohr *L* mit Gaswasser gespeist, welches nach und nach durch die Kammern von *B* herabfließt, während die aus *A* durch *C* entweichenden Dämpfe aufsteigen und sich innig damit mischen. Dadurch wird die herabströmende Flüssigkeit auf ihrem Wege allmählig erhitzt und mehr oder weniger ihrer flüchtigen Bestandtheile beraubt, während die aufsteigenden Dämpfe theilweise condensirt werden und sich mit der herabfließenden Lauge mischen; die uncondensirten Dämpfe, zugleich mit den aus der Flüssigkeit in *B* frei gewordenen, gehen durch das Rohr *k* ab. Von dem Boden der Colonne *B* fließt die Lauge, welche noch nicht flüchtige Ammoniaksalze enthält, durch eine Oeffnung in das Kaltgefäß *C* und mischt sich mit dessen Inhalt, indem die durch *FF* einströmenden Dämpfe eine fortwährende Agitation hervorrufen. Hierbei werden die Ammoniaksalze zersetzt und ein Theil des frei werdenden Ammoniaks geht mit durch *B* nach *k*. Die noch immer Ammoniak haltende Flüssigkeit gelangt durch das Ueberlaufrohr *cb* auf den Boden der inneren

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 35, 13. Juli 1877; Chem. Znd. 1878, S. 50. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 9392; Dingl. Polyt. Journ. 287, 49.

Röhre *a*, welche dem Feuer nicht ausgesetzt ist; daher ist keine Gefahr vorhanden, daß der mit der Flüssigkeit gemischte und sich unten absetzende Kalk an der Oberfläche des Rohres anbrennen könnte; die Rohrwandungen von *a*, ebenso wie die auch vor dem directen Feuer geschützten Wandungen von *C*, können mithin nicht durch die Hitze leiden.

Von dem Boden von *a* aus steigt die Flüssigkeit durch den Siebboden *d* in die Höhe, fließt oben in den Außentessel *A* über und wird dort erhitzt; die

Fig. 55.



Dämpfe strömen durch *FF* nach *C*, wie erwähnt. Von dem Boden von *A* fließt die jetzt des Ammoniaks ganz beraubte Flüssigkeit durch das Rohr *k* in ein tiefes Gefäß *J*, dessen Inhalt als Wasserverschluß dient, und fließt aus diesem durch *N* in einen Abzugscanal. Alles dies geschieht continuirlich: die Speisung mit Gaswasser durch *L*, das Ueberfließen des Phlegmas durch *N*, und das Entweichen von ammoniakalischen Dämpfen durch *k*, welche abwechselnd

durch die Röhren  $k'$  und  $k''$  zu den Schwefelsäure enthaltenden Gefäßen  $K'$  und  $K''$  gehen. Durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure wird bedeutende Hitze entwickelt, so daß das überschüssige Wasser verdampft (wenn die Säure nicht unter 55 bis 60° stark ist). Diese Wasserdämpfe mit übelriechenden Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  zc.) gehen durch das weite Rohr  $u$  fort und in das Gefäß  $E$ , wo ihre Hitze zum Vorwärmen des Gaswassers dient, das bei  $S$  durch eine Schlange oder eine Anzahl von Röhren fortgeleitet wird, um durch  $L$  in die Colonne zu steigen. Aus  $E$  gehen die uncondensirten Gase durch ein Rohr  $v'$  in die Feuerstelle  $g$ , wo der Schwefelwasserstoff zc. verbrennt. Das sich in  $K'$  und  $K''$  auscheidende Ammoniumsulfat wird in das mit doppeltem Boden versehene Abtropfgefäß  $Y$  gebracht; die Mutterlauge sammelt sich in  $M$  an.

Man verbraucht für jede Tonne Gaswasser etwa 50 kg Kohlen zur Heizung. Zur Bedienung eines 10 Tonnen Gaswasser verarbeitenden Apparates braucht man zwei Mann. Ein solcher Apparat ist ohne Kaltgefäß 3 m hoch, 2,5 m breit, Colonne und Kaltgefäß noch weitere 2,5 m hoch. Er kostet etwa 3500 bis 4000 Mk. An Kalk braucht man 15 bis 20 Proc. des erzeugten schwefelsauren Ammoniaks, je nach Qualität des Gaswassers.

Einige kleinere Verbesserungen dieses Apparates sind in den Patenten Nr. 15 446 und 18 852 beschrieben.

Die folgenden praktischen Erfahrungen mit Grüneberg's Ammoniatapparaten sind von Kunath und Blum beschrieben worden <sup>1)</sup>. In Danzig wurde ein solcher Apparat zum Kostenpreise von 8000 Mk. errichtet, einschließlich der Veränderungen an den Gebäuden und der Errichtung eines Schornsteins. Das Resultat eines Jahresbetriebes damit war:

## Einnahme.

57 508 kg schwefelsaures Ammoniat . . . . . 22 315,82 Mk.

## Ausgaben.

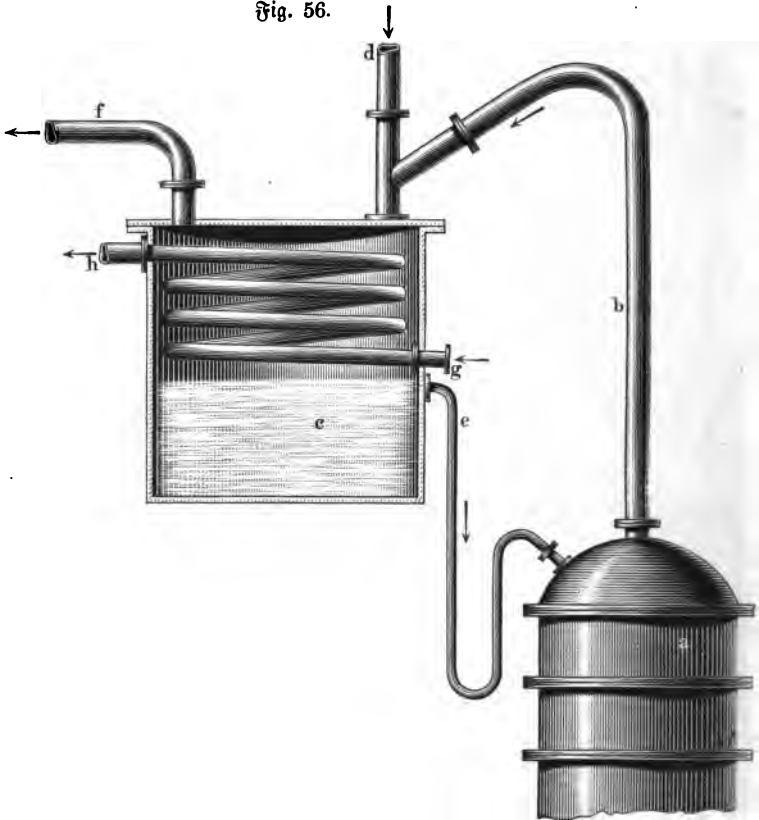
Zinsen von 8000 Mk. zu 5 Proc. . . . .	400,00	Mk.
Amortisation . . . . .	400,00	"
59 748 kg Schwefelsäure ( $\frac{1}{2}$ 50°, $\frac{1}{2}$ 60°) . . . . .	5468,63	"
11 000 kg Kalk . . . . .	427,00	"
7 537,5 kg Koks . . . . .	150,75	"
191 hl Breeze . . . . .	57,30	"
117 hl Kofögrus . . . . .	5,85	"
Löhne, Verpackung zc. . . . .	1173,34	"
Reparatur eines Bleifastens . . . . .	8,00	"
	<u>8 090,87</u>	"
Gewinn . . . . .	14 224,95	Mk.

Für jede Tonne vergasteter Kohle wurden 6,24 kg fertiges Salz erhalten. Für die Graudenzler Gasanlage calculirt sich bei einer Jahresproduction von 5500 kg Ammoniumsulfat die Ausgabe für je 100 kg auf:

<sup>1)</sup> Wagner-Fischer's Jahresber. 1884, S. 311.

100 kg 60 grädiger Schwefelsäure . . . . .	9,0 Mf.
100 " Kohle . . . . .	1,6 "
20 " Kalk . . . . .	0,4 "
Verpackung . . . . .	0,5 "
Löhne und Verwaltung . . . . .	3,0 "
Reparaturen . . . . .	2,0 "
Fuhrlöhne u. dergl. . . . .	1,0 "
Amortisation und Zinsen . . . . .	6,0 "
	23,5 Mf.

Fig. 56.



Bei der neueren Construction dieses Apparates baut man die beiden Kessel A und C in cylindrischer Form aus einem Stücke. Die gesüßte Kalkmilch wird mittelst einer Membranpumpe eingeführt. Der Kalkmilchbehälter ist ein längliches, eisernes Gefäß mit einer verticalen, aus einem feinen Siebe bestehenden Zwischenwand. Das rohe Gaswasser wird jetzt allmählig auf dem in Fig. 56 verdeutlichten Wege vorgewärmt. a ist der Obertheil der Colonne, b das Gasrohr, c der Gaswasser-Vorwärmer, d Einströmung des kalten Gas-



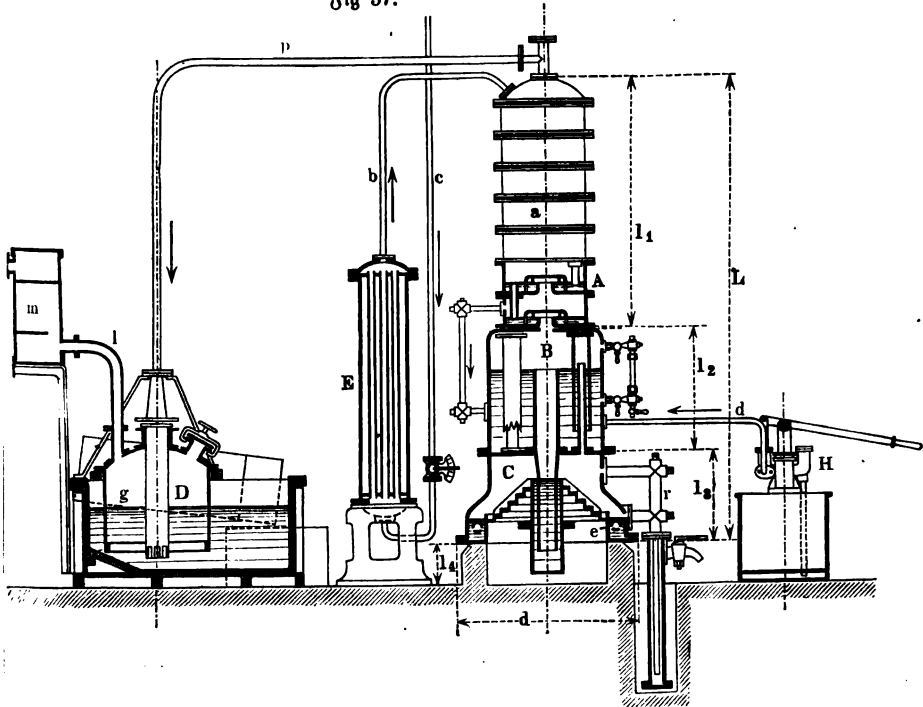
wassers; *e* Ueberlauf desselben und Einlauf in die Colonne; *f* Abzugsrohr für das gekühlte Gas. Beim Vorwärmen des Gaswassers nach diesem Verfahren muß man die Säure im Saturator 60° stark nehmen. Wenn man schwächere Säure (von 50° B $\acute{e}$ .) nimmt, so muß die Vorwärmung des Gaswassers durch die Abhitze der Gase aus dem Saturator geschehen, damit in diesem genügende Verdampfung eintritt.

Ein vollständiger Apparat für schwefelsaures Ammoniak mit Bleitasten, Gaswasser-Vorwärmer zc. für zehn Tonnen Gaswasser kostet jetzt 3500 M $\ddot{L}$ ., und es sind eine große Anzahl derselben in Thätigkeit.

#### Apparat von Grüneberg und Blum.

Während die älteren Grüneberg-Apparate für directe Feuerung bestimmt sind, eignen sich die von Grüneberg und Blum patentirten

Fig. 57.



(D. R. P. Nr. 33320) besser für alle Fälle, wo man über Dampf disponirt; Fig. 57 zeigt diesen Apparat, wie er zur Darstellung von Ammoniumsulfat bestimmt ist, und wie er von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft in Berlin und Dessau schon seit mehreren Jahren gebaut wird. Er besteht aus vier Abtheilungen, und zwar dem Zellenvorwärmer *a* zur Austreibung des flüchtigen Ammoniaks mittelst Dampf, dem Kalkkessel *B* zur Austreibung des gebundenen Ammoniaks mittelst Zuführung von Kaltmilch

in die kochende Flüssigkeit, dem Kochkessel *C*, in welchem durch eine offene DampfSchlange Dampf eingeführt wird und dem Saturator *D*, in welchem das entbundene Ammoniak mit Schwefelsäure gefättigt wird.

Das zu verarbeitende Gaswasser tritt oben in den Apparat ein, gelangt in dem Zellenvorwärmer von Zelle zu Zelle, geht dann in den Kalkkessel *B* und von da in den Kochkessel *C*. Der Dampf steigt umgekehrt aus Schlange *e* von dem Kochkessel *C* nach dem Kalkkessel *B* auf und gelangt durch die einzelnen Zellen im Zellenvorwärmer *a* vereint mit Ammoniakdämpfen nach oben. Hervorzuheben ist die ausgezeichnete Wirkung der Treppe im Kalkkessel, auf welcher das Wasser, indem es von Stufe zu Stufe abwärts fließt, durch den jedesmal größeren Umfang der folgenden Treppe immer feiner vertheilt wird, so daß es zuletzt in ganz feinen Schichten mit dem entgegentretenenden Dampfe in Berührung kommt. Dadurch findet ein nahezu vollständiges Abtreiben des Ammoniakwassers statt, welches nach vollständiger Ausnutzung durch ein Rohr *r* mit Wassererschluß und Hahn ins Freie gelangt. Zur Beobachtung der Arbeit im Apparate befindet sich sowohl am Kalkkessel, wie auch am Ablaufrohr je ein starkes Wasserstandsglas. Die nöthige Menge an Kalkmilch (im Mittel 10 bis 12 kg Kalk auf 100 kg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) wird durch die Handpumpe *H* aus einem eisernen, mit Siebblech versehenen Kasten in Zwischenräumen von etwa zehn Minuten in den Kalkkessel gepumpt. Der Röhrenvorwärmer *E*, welcher mit Kesseldampf geheizt wird, dient zur Erwärmung des Ammoniakwassers vor seinem Eintritt in den Apparat.

Die im Abtreibapparate entwickelten Ammoniakdämpfe werden durch eine Rohrleitung *p* in den mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 42 bis 45° B $\acute{e}$ .) gefüllten Sättigungskasten *D* geleitet, welcher aus Holz hergestellt und mit 10 mm starkem Walzblei ausgefchlagen ist. Eine darin eingestülpte und auf den Kastenwänden ruhende, runde Bleiglocke *g* trägt in der Mitte ein starkes, unten offenes Einhängerrohr aus Hartblei, durch welches die Ammoniakdämpfe gezwungen werden, durch die den Kasten bis zu dreiviertel seiner Tiefe füllende Schwefelsäure zu streichen.

Die durch dieselbe nicht absorbirten, hauptsächlich aus Schwefelwasserstoff und Wasserdampf bestehenden Gase gelangen durch Rohr *l* in das oberhalb der Glocke aufgestellte Bleigefäß *m*, welches wechselseitig derart mit Scheidewänden versehen ist, daß durch dieselben etwa mitgerissene Säuretheilchen zurückgehalten werden. Nach dem Ausscheiden der Feuchtigkeit durch geeignete Vorrichtungen leitet man die Gase, wo es angängig ist, zum nächsten Schornstein, oder falls eine Belästigung der Nachbarschaft zu befürchten steht, in eine der später zu beschreibenden Vorrichtungen zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs.

Unter der Bleiglocke im Sättigungskasten bildet sich das Sulfat am lebhaftesten und es ist deshalb nöthig, dasselbe von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer hölzernen Krücke nach vorn in den Kasten zu ziehen, und, wenn die Flüssigkeit hierin nahezu neutral ist, was sich schon an ihrer orangegelben Farbe, nöthigenfalls aber durch Lackmuspapier erkennen läßt, mit einem kupfernen Seiber auszus schöpfen. Das ausgeschöpfte schwefelsaure Ammoniak läßt man auf einer verbleiten Abtropfbühne ablaufen und bringt die abtropfende Mutterlauge wieder

in den Sättigungskasten zurück. Das schwefelsaure Ammonial gelangt von der Abtropfbühne zum weiteren Trocknen in einen verbleiten, gut geheizten Lagerraum oder wird mit Hilfe besonderer Trockenmaschinen getrocknet und zu gleichmäßigem Korn vermahlen.

Fig. 58.

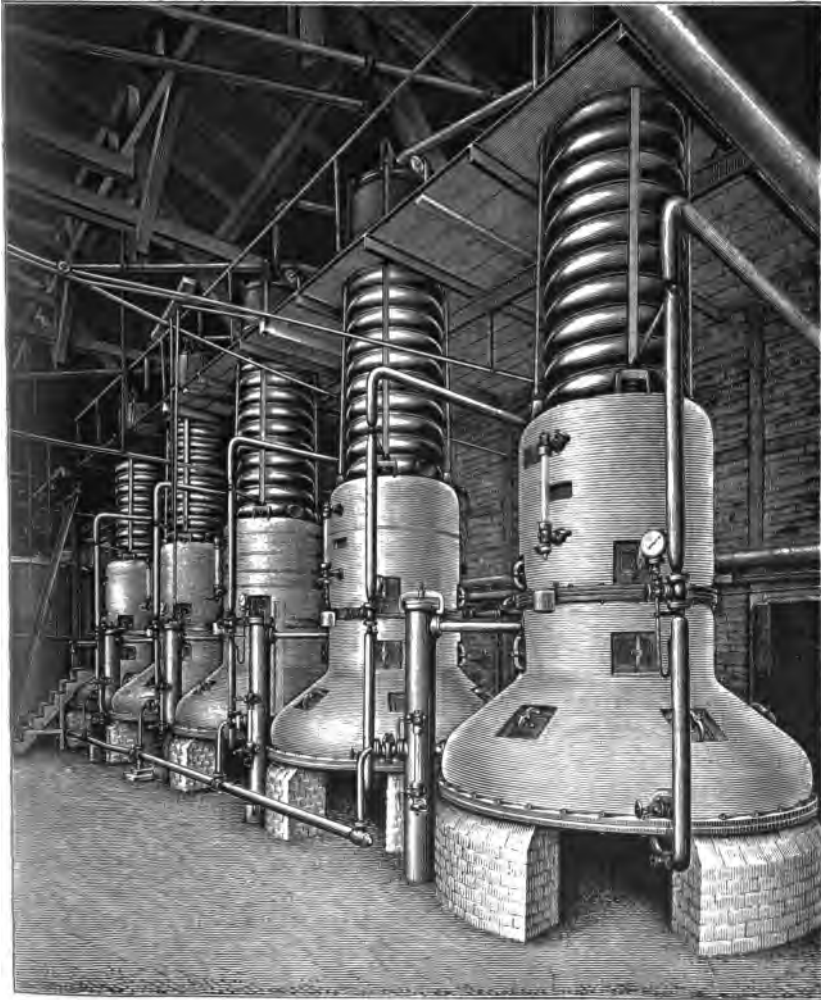


Fig. 58 zeigt nach einer Lichtbildaufnahme die Anordnung von fünf Grüneberg-Blum'schen Apparaten zu je 30 000 Liter Durchlaß in 24 Stunden, also mit einer Gesamtleistung von täglich 150 cbm Gaswasser, in der chemischen Fabrik von Kunheim & Co. in Niederschönweide bei Berlin.

Bei richtigem Gange des Apparates muß das Manometer am Dampfrohre stets den gleichen Druck anzeigen, das Wasser in den Wasserstandsgläsern darf nur wenig schwanken, der Ablauf des Wassers muß beständig und ruhig stattfinden und die Säure im Saturator ruhig mit leiser Bewegung kochen. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß das Gaswasser seinen Gehalt an kohlensaurem Ammoniak bereits im Zellenvorwärmer abgibt; gelangt dies in den Kalkessel, so bildet sich kohlen-saurer Kalk, welcher den Apparat verstopft. Zur Beobachtung des richtigen Ganges des Apparates ist an der untersten Zelle ein Probehähnchen angebracht, aus welchem man von Zeit zu Zeit eine Probe entnimmt und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Bildet sich dabei ein Niederschlag von kohlen-saurem Kalk, so arbeitet der Apparat nicht correct und es muß mehr Dampf zugeführt werden. Das Abwasser aus dem Apparate darf im höchsten Falle 5 Thle. Ammoniak in 100 000 Thln. enthalten. Eine Verstopfung desselben kann auch eintreten, wenn das Ammoniakwasser vor seiner Verwendung nicht gut von Theer gereinigt worden ist, welcher sich beim Kochen zu einem Klumpen zusammenballt und die Ueberlaufröhrchen der Colonnen verstopft. Verstopfung durch kohlen-sauren Kalk tritt bei ungenügender Arbeit der Zellen am meisten an den Stillröhrchen des Kalkessels auf. Man stellt in diesem Falle den Apparat ab, läßt ihn abkühlen und holt sämtliche Stillrohre durch die Mannlöcher heraus, um sie zu reinigen. Der Schlamm-sack unten an der Treppencolonne, sowie das Ablaufrohr können bei vorkommenden Verstopfungen durch Abnahme der Blinddeckel und Aufröhren des Kalkab-sages mit einem starken, spitzen Stabe gereinigt werden.

Diese Ammoniakblasen werden in sechs verschiedenen Größen, zur Destillation von 6000 bis 30 000 Liter Gaswasser, in 24 Stunden angefertigt. Nach zuverlässigen Zeugnissen functioniren sie sehr gut; in dem ablaufenden Wasser wird im Durchschnitt nur 0,05 Proc.  $\text{NH}_3$  gelassen; sie brauchen wenig Dampf und wenig Arbeit, und verursachen keinen Gestank und keine Mühe.

Watson Smith<sup>1)</sup> giebt nebenstehend (s. Tabelle S. 185) eine Berechnung über die Verarbeitung der bei der Destillation von 35 000 t Kohlen gewonnenen 3500 t Gaswasser vom specifischen Gewichte 1,027 in einem Grüneberg-Blum-Apparate.

Apparat der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft.

Neuerdings empfiehlt die Berlin Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft ihren in Fig. 27 abgebildeten Abtreibeapparat zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak, wobei an der übrigen Apparatur nichts geändert ist.

<sup>1)</sup> Industries 1886, p. 242.

	Preis		
	sh.	£ sh. d.	
Schwefelsäure von 60° B <sub>é</sub> . . . . .	389 t	40	778 — —
Kalk . . . . .	71 t	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	44 7 6
Arbeit 4 Mann 50 Wochen à . . . . .		25	250 — —
Kohlen . . . . .	175 t	8	70 — —
Verpackung . . . . .		—	155 12 —
Diverse Reparaturen . . . . .		—	116 14 —
Amortisation auf 309 £ für Apparate, und 150 £ für Gebäude, zusammen 450 £, à 10 Proc. . . . .		—	45 — —
Zinsen auf 450 £ und 100 £ für Boden, à 5 Proc. . . . .		—	27 10 —
Gaswasser von 1.027 . . . . .	3500 t	12	2100 — —
<b>Gesamtkosten . . . . .</b>			<b>3587 3 6</b>
Ausbringen, schwefelsaures Ammoniak 389 t à 11 sh. . . . .	4279 £	— sh.	— d.
Abzug der Kosten . . . . .	3587 „	3 „	6 „
<b>Gewinn . . . . .</b>	<b>691 £</b>	<b>16 sh.</b>	<b>6 d.</b>

ober etwa 14000 Mk.

Fig. 59 (a. f. S.) giebt eine Ansicht der Apparate in einer Ammoniakfabrik auf Beche Constantin IV der Herren Dr. C. Otto & Co., Dahlhausen.

Das schwefelsaure Ammoniak wird mit Hilfe von Trockenmaschinen getrocknet und zu gleichmäßigem Korn vermahlen. — Sehr zu empfehlen ist das Trocknen des Salzes durch Centrifugen. Nachdem die Lauge auf der Abtropfbühne zum größten Theile sich abgeschieden hat, was nach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden nach dem Ausschöpfen des Salzes geschehen ist, wird das Salz in die Trommel der Centrifuge gebracht, in welcher es nach wenigen Minuten vollkommen trocken geschleudert ist, so daß es direct in Säcke gefüllt werden kann.

#### Feldmann's Apparat.

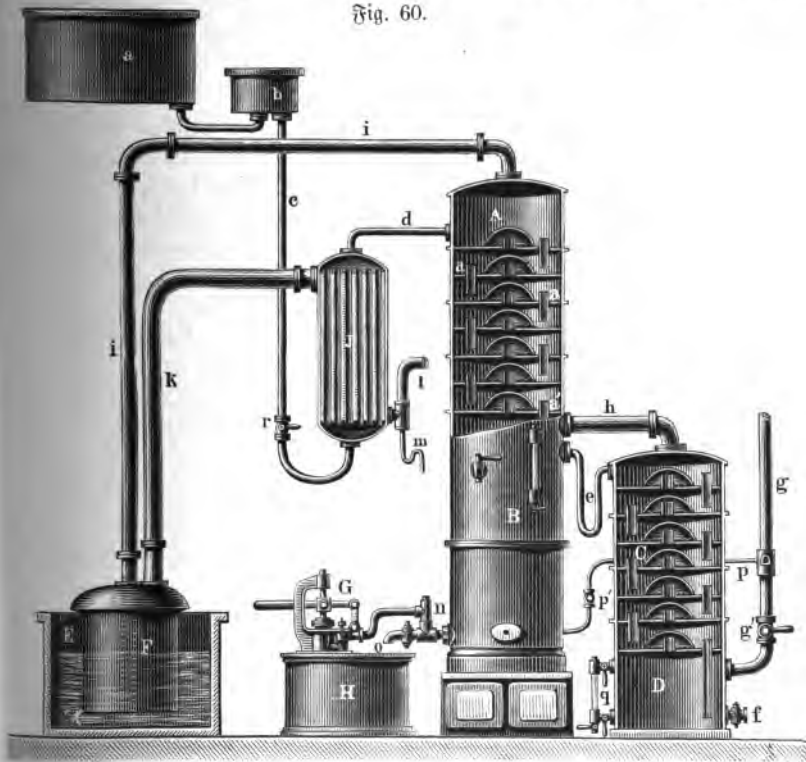
A. Feldmann hat einen Ammoniakdestillationsapparat construiert (D. R.-P. Nr. 21708), welcher sich ebenfalls sehr bewährt hat. Es ist eine Dampfblase, geeignet zur Fabrication von schwefelsaurem Ammoniak, Salmiakgeist oder concentrirtem Gaswasser. Sein Princip ist das einer continuirlich wirkenden Colonne, in der sowohl das flüchtige als auch das durch Kalk frei zu machende fixe Ammoniak ausgetrieben wird. Im Uebrigen ist das Princip der Dephlegmationscolonne dasselbe wie bei allen analogen Apparaten. Der Apparat, Fig. 60 (S. 187), braucht verhältnißmäßig wenig Raum, nämlich ein solcher zur Destillation von 8 bis 10 t Gaswasser in 24 Stunden  $5 \times 4 \times 3$  m.

Er besteht aus der Colonne A, dem Zersetzungsgefäße B und der Colonne C. Das Gaswasser fließt aus dem Vorrathsbehälter a in den Speise-



trog *b*, dessen Zweck es ist, einen regelmäßigen Abfluß in die Colonne *A* durch das Rohr *c*, den Röhren-Vorwärmer *J* und das Rohr *d* zu erreichen. Hier geht es durch die Ueberlaufrohre *a* von einer Kammer nach der anderen, wird durch den entgegenströmenden Dampf erhitzt und der flüchtigen Ammoniaksalze beraubt. Durch ein langes Ueberlaufrohr gelangt es zuletzt fast auf den Boden des Zeretzungsgefäßes *B*. In dieses wird durch eine Pumpe Kalkmilch eingepumpt und mittelst eines Dampfrührers mit der einlaufenden Flüssigkeit fortwährend gut gemischt. Der Eintritt des Dampfes ist so regulirt, daß

Fig. 60.



das zeretzte Gaswasser oben aus *B* auslaufen muß, und mittelst eines zur Unterdrückung des Aufschäumens angebrachten Siebes geht es gemengt und, von überschüssigem Kalk befreit, durch *e* in die Colonne *C*. In den verschiedenen Kammern dieser Colonne wird das Ammoniak ausgetrieben; das erschöpfte Wasser sammelt sich unten in *D* und läuft beständig durch den Hahn *f* ab. Der zur Destillation erforderliche Wasserdampf tritt durch das Rohr *g* in die Colonne *C* ein, streicht in jeder einzelnen Kammer durch die Flüssigkeit und geht durch *h* und *B* in die Colonne *A*. Auch hier steigt er durch alle Kammern auf und verläßt, beladen mit Ammoniak, die Colonne bei *i*. Zuletzt kommt er unter der Bleiglocke *F* an, welche theilweise in die in dem

Bleitasten *E* enthaltene Schwefelsäure eintaucht. Das Ammoniak verbindet sich mit der Schwefelsäure; die nicht absorbirten Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  zc., gemischt mit Wasserdampf, sammeln sich unter *F* und gehen durch das Abführungsrohr *k* in den Vorwärmer *J*. Dieser gleicht in seiner Wirkung vollkommen dem bei Grüneberg's Apparat beschriebenen.

Die gewöhnlichen Größen des Apparates sind die zur täglichen Destillation von 5, 10 oder 15 t Gaswasser; aber er kann für viel größere Mengen eingerichtet werden. Zu Silbertown ist ein Apparat zur Verarbeitung von 80 t, zu Kuncorn ein solcher für 200 t Gaswasser in 24 Stunden.

Auch dieser Apparat treibt nach zuverlässigen Berichten das Ammoniak so gut wie vollständig, nämlich bis auf 3 bis 5 Thle.  $\text{NH}_3$  in 100 000 Thln. Wasser, aus.

Ein sehr auffallendes Beispiel des Unterschiedes zwischen dem alten Zweifessel-System mit directer Feuerung und den rationellen neuen Apparaten wird durch einen Bericht der Bielefelder städtischen Gasfabrik geliefert. Man verarbeitete daselbst früher nur  $2\frac{1}{2}$  t Gaswasser in einem Zweifessel-Apparate mit directer Feuerung. Das Resultat der Arbeit von 100 Tagen war 466 Ctr. feuchtes, grünliches Sulfat mit kaum 20 Proc. Stickstoff. Der Lohn pro Centner Sulfat betrug 0,91 Mk., der Koksverbrauch 2,87 Scheffel = 0,86 Mk. Nach Errichtung einer Feldmann'schen Blase stieg der tägliche Verbrauch von Gaswasser auf  $7\frac{1}{2}$  bis 8 t; das Ausbringen von Sulfat auf die destillierte Kohle war 0,9 Proc. Die Ausbeute von 63 Arbeitstagen war 684 Ctr. fast weißes Sulfat, mit 20,68 Proc. Stickstoff. Die Kosten pro Centner waren wie folgt:

82,6 Pfd. Schwefelsäure, 66° B $\acute{e}$ , zu 4 Mk. pro Centner . . . . .	3,30 Mk.
1,5 Scheffel Koks, zu 0,30 Mk. pro Scheffel . . . . .	0,45 „
Lohn (zu 4,25 Mk. pro Tag). . . . .	0,40 „
Kalk . . . . .	0,15 „
Diverse (Beleuchtung, Schaufeln zc.). . . . .	0,15 „
Amortisation und Zinsen . . . . .	1,00 „
	5,45 Mk.

Feldmann<sup>1)</sup> betont, daß sein Apparat die Schwierigkeit einer Verstopfung der Colonne durch Niederschlagung von Kalk und Kalksalzen in viel einfacherer Weise als P. Mallet vermeidet, und daß die Anwendung einer Colonne auch zur Austreibung des fixen Ammoniake gestattet, dieses nicht nur in der möglichst vollkommenen Weise, sondern auch mit einem Minimum von Dampf zu thun. Von Grüneberg's Apparat unterscheidet sich Feldmann's Construction wesentlich dadurch, daß bei ihr das Gaswasser nach Austreibung des flüchtigen Ammoniake mit Kalk gesättigt und dann in einer zweiten Colonne in klarem Zustande des fixen Ammoniake beraubt wird.

Ein neueres Patent von Feldmann<sup>2)</sup> hat einen Ammoniakdestillationsapparat zum Gegenstande, der aus einem Kalkfessel und einer Anzahl ring-

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1885, S. 768. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 71909; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 58.



förmig darum angeordneter Destillirzellen besteht. Die zu destillirende Flüssigkeit tritt in die oberste derselben ein, durchfließt dieselben der Reihe nach und gelangt, befreit von flüchtigem Ammoniak, in den Kalkkessel, in welchen zeitweise Kalkmilch eingeführt wird. Wenn eine Ammoniakflüssigkeit nur fixes Ammoniak enthält, oder wenn alles Ammoniak mit Kalk behandelt werden soll, so können die Zellen über dem Stande der Kalkmilch, welche nur das Austreiben des flüchtigen Ammoniaks zu besorgen haben, wegsallen.

Zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser, combinirt mit dem Verfahren zur Regenerirung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff, hat auch W. T. Walker<sup>1)</sup> eine rotirende Colonne construirt, die später von C. und W. Walker verbessert worden ist, aber nichts wesentlich Neues bietet.

### Hirzel's Apparat.

H. Hirzel hat unter Zugrundelegung seiner Destillircolonne (D. R. = P. Nr. 64 367) folgende Einrichtung zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak construirt, welche durch die Fig. 61 und 62 (a. f. S.) im Grund- und Aufsriß dargestellt wird. Das zu verarbeitende Gaswasser wird durch die Dampfpumpe *D* in den Vorwärmer *C* und aus diesem in den oberen Theil der Colonne *E* in continuirlichem, regulirbarem Strome eingetrieben und kommt in der Colonne mit dem von unten emporsteigenden Wasserdampfe in Berührung, welcher die im Wasser enthaltenen flüchtigen Ammoniakverbindungen, besonders Ammoniumcarbonat- und Sulfhydrat, mit fortführt. Von denselben befreit, verläßt das Gaswasser ungefähr in der Mitte der Colonne dieselbe, fließt aus ihr in das verschlossene, mit Rührwerk versehene Gefäß *A* ab, in welchem es durch Pumpe *D* mit der zur Zersetzung der fixen Ammoniaksalze nöthigen Menge Kalkmilch aus dem Gefäße *B* gespeist und darauf wieder in die Colonne zurückgetrieben wird.

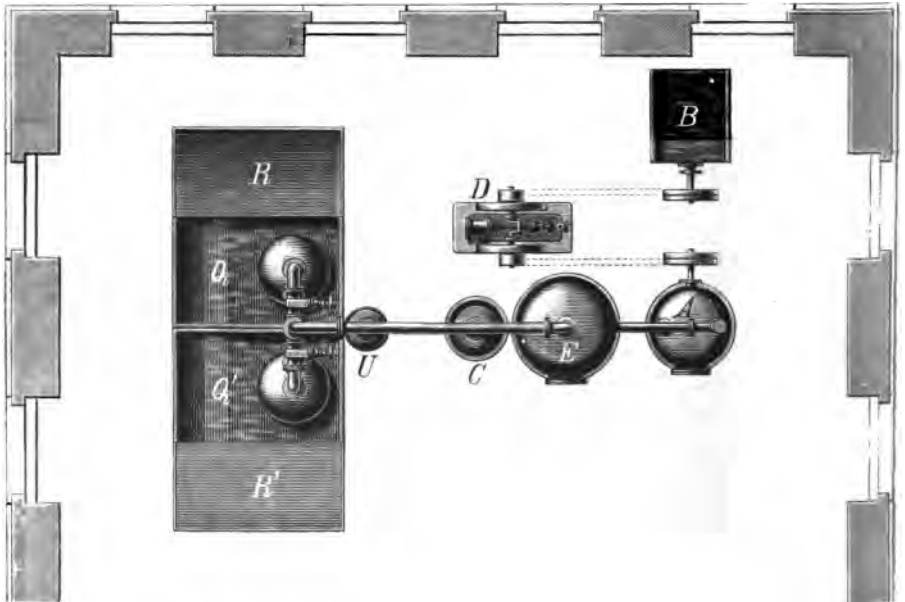
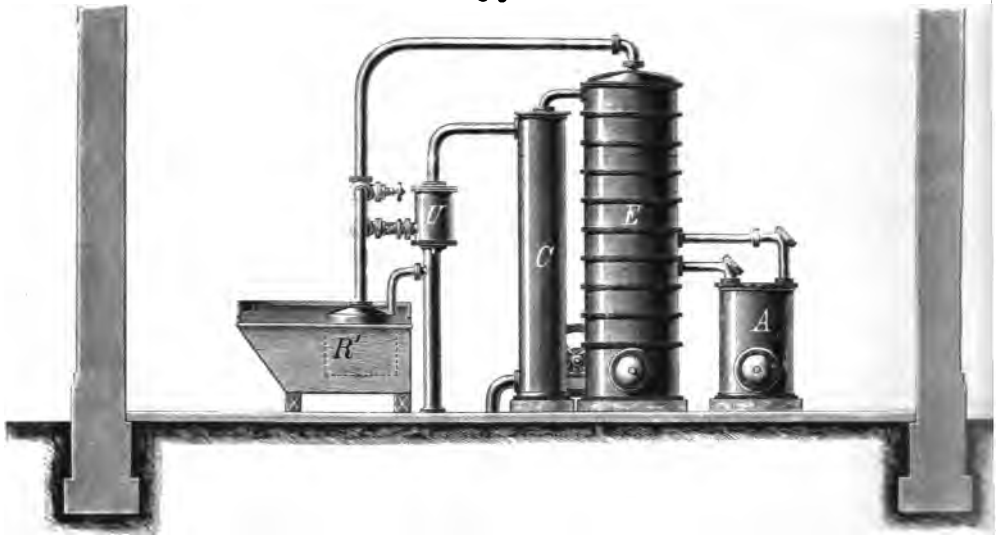
Das hier durch die Kalkmilch entbundene Ammoniakgas gelangt im Gemisch mit Wasserdampf, kohlen saurem Ammoniak und Schwefelammonium je nach der Stellung der betreffenden Absperrschieber in einen der beiden mit Schwefelsäure halbgefüllten Bleikästen *Q* oder *Q'* unter eine darin angebrachte Glocke. Die unter der Glocke von *Q* oder *Q'* frei gewordenen Gase strömen mit den unverdichtet gebliebenen Wasserdämpfen durch den Ueberschäumer *U*, welcher mitgerissene Säuretheilchen zurückhält und nach *Q* oder *Q'* zurückführt, in den Vorwärmer *C*, woselbst sie einen Theil ihrer Wärme an das in besonderer Schlange durch *C* fließende Gaswasser abgeben, bevor sie aus *C* ins Freie oder in den Canal eines Schornsteins gelangen.

Das in *Q* und *Q'* bei fortgesetztem Betriebe sich als krystallinisches Pulver ausscheidende Ammoniumsulfat wird aus den Kästen herausgeschaufelt und auf den schrägen Flächen *R* und *R'* abtropfen lassen. In dem Maße, als sich festes Sulfat abscheidet, wird frische Säure nachgefüllt. Die Apparate

<sup>1)</sup> E. P. Nr. 16 806, 1887; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 102.

werden mit einer Leistungsfähigkeit von 1000 bis 40 000 Liter Gaswasser pro 24 Stunden gebaut.

Fig. 61 u. 62.



Wir erwähnen ferner die Patente von Davis (E. P. Nr. 16 349, 1888), Ellis (E. P. Nr. 13 003, 1889), Solgate (E. P. Nr. 3684, 1890) und Mather (E. P. Nr. 17 824, 1892). Dempster (E. P. Nr. 22 602, 1893)

läßt die in einem Vorwärmer erhitzte Flüssigkeit in ein Gefäß laufen, in welches durch nach unten perforirte Röhren Dampf eingeblasen wird; oben ist das Gefäß mit einer Spritzplatte versehen, welche die durch den Dampf nach oben gerissene Flüssigkeit in einen Sprühregen verwandelt, wodurch sie ihr Ammonial leichter abgiebt. Durch einen Ueberlauf gelangt die Flüssigkeit in ein zweites Gefäß, in welchem sie mit Kalkmilch zusammentrifft und hier auch ihr fixes Ammonial in gleicher Weise abgiebt wie oben.

Spence und Gilchrist (E. P. Nr. 7485, 1893) beschreiben verschiedene Verbesserungen an der Colonne, welche es ermöglichen, daß die zugelaufene Kalkmilch sich gut mit der von freiem Ammonial bereits erschöpften Flüssigkeit mischt.

Der Ammonialdestillirapparat von J. L. Eckelt<sup>1)</sup> besteht aus zwei Kesseln, welche durch einen Stutzen mit einander verbunden sind und deren oberster gleichzeitig eine Colonne trägt, durch welche das Gaswasser eingeführt wird. Die Erhitzung erfolgt durch Injectoren, welche die Flüssigkeit gleichzeitig mischen. Der Kalk wird in den oberen Kessel eingeführt, während die letzten Spuren Ammonial im unteren Kessel ausgetrieben werden. Die Erfindung bezieht sich lediglich auf ein als Sahnklüsen ausgebildetes Ueberlaufrohr, welches die beiden über einander angeordneten Kessel verbindet und es ermöglicht, das ziemlich erschöpfte Wasser aus dem oberen Kessel einer besonderen Nachkochung zu unterziehen.

E. Bowen<sup>2)</sup> (E. P. Nr. 18 356, 1889) destillirt Gaswasser oder ammoniakalische Flüssigkeiten in einer Blase mit Kalk und leitet gleichzeitig erwärmte Luft oder Sauerstoff in die siedende Flüssigkeit, so daß ein Gemisch von Ammonial mit Luft oder Sauerstoff in die mit einer Lösung von Eisenvitriol beschickten Vorlagen eintritt. Das Eisenoxydsulfat wird dadurch oxydirt, das Eisen als Drydhydrat gefällt und aus der Lösung das Ammonsulfat auf bekannte Weise gewonnen. Das Verfahren bezweckt in erster Linie eine Beseitigung des Schwefelwasserstoffs.

#### Specialapparate zur Verarbeitung des Ammonialwassers aus Kloakeninhalt (Spüljauche &c.).

Eine große Anzahl von solchen wird von E. Vincent in Frémy's Encyclopédie Chimique. 2. Section, X. Band, 4. Thl., S. 14 ff., beschrieben. Die meisten derselben haben keine besonders empfehlenswerthe Züge, wie die älteren Apparate von Figuera, von Margueritte und Sourdeval u. a. m., oder aber es sind nur verschiedene Formen der Combination von Kesseln mit Dephlegmations-Colonnen und Vorwärmern, die im Principe von den schon beschriebenen nicht abweichen, wie die Apparate von Fair, von Sintier und Ruhé u. A. Derjenige von Hennebutte und Bauréal hat eine sehr

<sup>1)</sup> Chem. Znd. 1893, S. 451; Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 529. —

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1891, S. 672; Ch. u. m. Znd. 1893, S. 340.

eigenthümliche Form, aber immer dasselbe Princip. Wir müssen für Beschreibungen und Zeichnungen dieses Apparates auf Vincent's Schrift verweisen, ebenso für die Beschreibung von Chevalet's Apparat zur Behandlung von dicker Spüljauche, des „tout-venant“, d. h. des gesammten breiigen Gemisches von Kloakeninhalt, Düngergruben u. Wir wollen jedoch zwei andere für diesen Zweck bestimmte Apparate beschreiben.

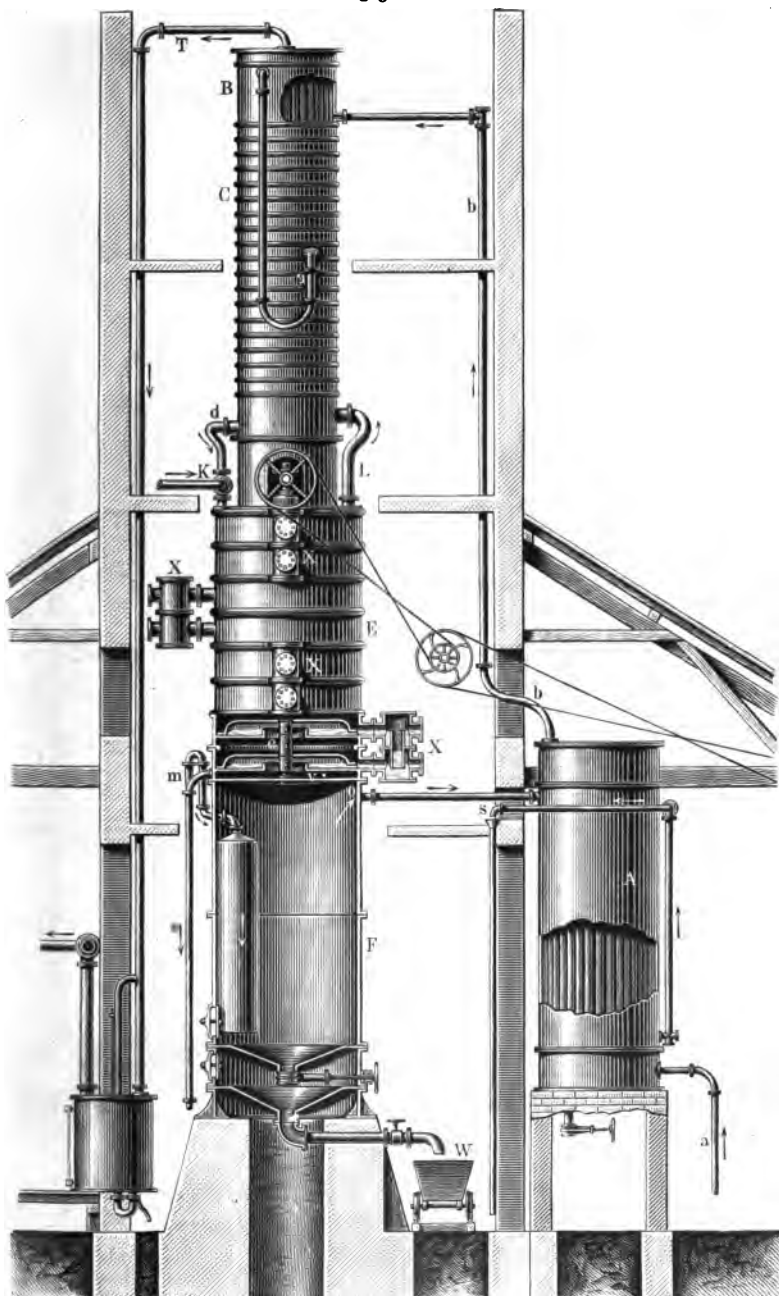
#### B. Mallet's Apparat zur Behandlung dicker Spüljauche.

Der Apparat, Fig. 63, besteht aus einem Röhrenerhitzer *A*; einem röhrenförmigen „Analyseur“ *B*; einer gußeisernen Colonne *C*, 1,5 m im Durchmesser, welche als Dephlegmator dient und mittelst eines hohlen Gestelles auf der 2 m weiten Colonne *E* ruht. Diese enthält eine Anzahl von Becken mit Röchern in der Mitte; eine centrale Welle läßt Schaber in jeder einzelnen Kammer wirken. Der Schlamm-Abscheidungsapparat *F* bildet die Basis des ganzen Systems. Der Schlamm wird in Wagen *W* entleert, während der klare, siedend heiße Theil der erschöpften Flüssigkeiten in den Vorwärmer *A* und nach völligem Erfalten durch das Rohr *s* abfließt.

Der frische Kloakeninhalt wird durch eine Pumpe durch das Rohr *a* in den Vorwärmer *A* geschafft und geht durch dessen Röhren hindurch; auf seinem Wege wird er durch das heiße Abwasser erhitzt, das in der umgekehrten Richtung circulirt, ehe es durch *s* abfließt. Die Jauche steigt dann durch das 10 cm-Rohr *b* in den Analyseur *B*, in dem sie durch die aus dem Rectificator *C* kommenden Dämpfe weiter erhitzt wird; sie tritt hierauf durch das S-Rohr *c* in die zehnte Kammer der Colonne *C* ein und sinkt in dieser herab und gelangt durch *d* in die Rührcolonne *E*. Während dieser Zeit werden die flüchtigen Ammoniaksalze durch die aus *E* kommenden heißen Dämpfe ausgetrieben und entweichen durch *L*, gehen durch den Rectificator *C*, wo sie sich mit Ammoniak anreichern, dann in den Analyseur *B*, wo sie das letzte Wasser abgeben und entweichen zuletzt durch *T* in den Schwefelsäure-Saturationskasten. Die uncondensirbaren Gase werden unter einen Feuerrost geführt und verbrannt. Ehe die ihrer flüchtigen Ammoniaksalze beraubte Jauche durch *d* nach *E* gelangt, wird sie mit durch *K* eingepumpter Kaltmilch vermengt, in dem Verhältniß von 8 kg Kalt auf 1 t Jauche. Die Wirkung der Rührcolonne *E* ist ganz analog der *S.* 150 erwähnten. Die erschöpfte Jauche sinkt nun durch das S-Rohr *m* in den 2 m weiten Schlamm-Absonderungsapparat *F*, wo sie einen sehr großen Geschwindigkeitsverlust erleidet, was, zugleich mit der Wirkung des Kaltes auf die Eiweißstoffe, ein schnelles Absetzen der festen Verunreinigungen bewirkt. Mittelst der beiden Bodenventile wird der Schlamm in die Wagen *W* entleert und kann vor der Absendung durch eine Filterpresse gedrückt werden. Die aus *F* herausströmende klare Flüssigkeit dient in oben beschriebener Weise zur Vorwärmung von frischer Jauche in *A*. Die nöthige Erhitzung wird durch directes Einblasen von Dampf mittelst des 3 cm-Dampfrohrs *v*, gerade über dem Boden von *E*, hervorgebracht.

Dieser Apparat kann in 24 Stunden 65 t Jauche verarbeiten. Er ist

Fig. 63.



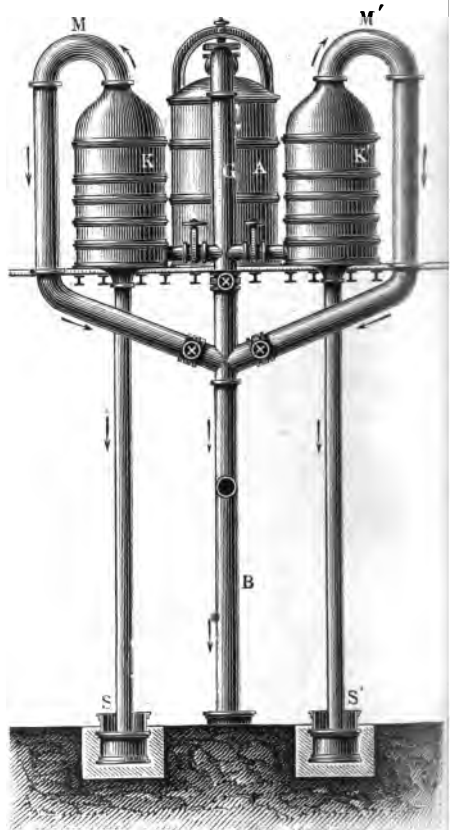
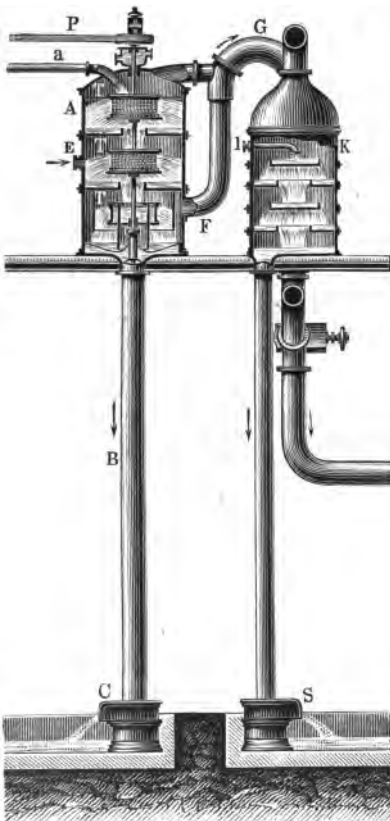
leicht zu reinigen, da alle Ueberläufe in außen angebrachten Röhren befindlich sind, die durch Abnehmen der Flanschen zugänglich sind.

Einer dieser Apparate ist seit 1881 zu La Tresne bei Bordeaux in guter Arbeit begriffen, und es scheinen auch noch andere Exemplare davon in Frankreich zu functioniren.

### Lencauhez' Apparat

arbeitet bei vermindertem Drucke und besteht aus zwei ganz verschiedenen Theilen. Der eine derselben, welcher in Fig. 64 und 65 gezeigt ist, heißt die Fig. 64.

Fig. 65.

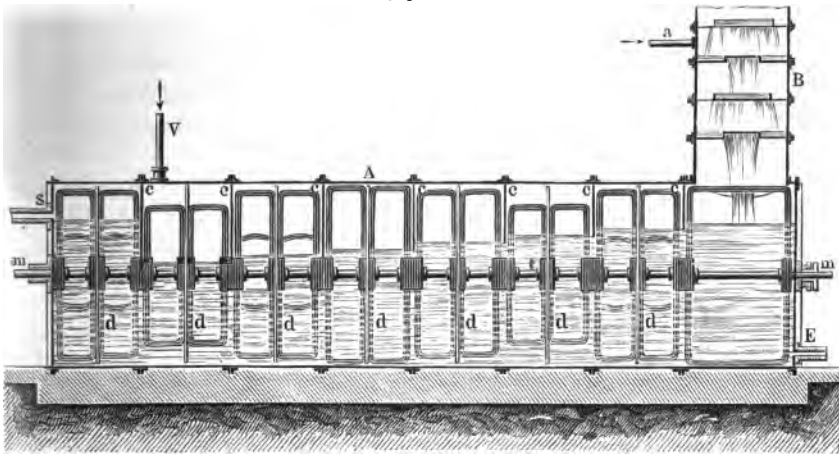


„Barometrische Kammer“ und dient zur Austreibung der flüchtigen Ammoniaksalze. Es ist ein schmiedeeiserner Cylinder A von 2,3 m Durchmesser und 3,5 m Höhe, angebracht auf einer eisernen Säule B von 10 m Höhe, an deren Boden ein Heberrohr die erschöpfte Flüssigkeit in den Behälter C abfließen läßt. In dieser Kammer wird ein gutes Vacuum durch eine Luft-

pumpe unterhalten, welche beständig die von der Sauche ausgegebenen Gase und Dämpfe ansaugt. Diese werden wie gewöhnlich in Schwefelsäure geleitet, während die erschöpfte Flüssigkeit am Boden der Säule *B* abläuft, in welcher sie dem Atmosphärendruck entsprechend hoch steht.

Die Kammer *A* ist in drei Abtheilungen getheilt, in welchen ebenso viele kleine Turbinen *TTT*, durch die Riemenscheibe *p* bewegt, die in das Rohr *a* eintretende Sauche dreimal in einen feinen Sprühregen verwandeln, was das Entweichen der flüchtigen Ammoniaksalze sehr befördert. Die Erwärmung der Flüssigkeit erfolgt durch Abdampf von der Maschine mittelst des Rohres *E*. Die durch *F* und *G* austretenden Gase und Dämpfe gehen abwechselnd durch einen von den beiden Sättigungsapparaten *KK'*, welche ähnlich wie die Kammer *A* eingerichtet sind. Sie sind 1,8 m weit und haben horizontale Scheidewände, um die Säure in Tropfen zu vertheilen. Die Menge der Säure

Fig. 66.



und die Zeit ihres Aufenthaltes in dem Sättigungsgefäße muß so regulirt werden, daß alles Ammoniak absorbirt und die Säure doch gesättigt wird. Die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks läuft durch die Säule hinab und durch den Heber *S* in ein Krystallirgefäß. Die Röhren *M* und *M'* führen die übelriechenden Gase ab, welche durch die Luftpumpen abgesaugt, von Feuchtigkeit durch Abkühlung befreit und wie gewöhnlich verbrannt werden. Die sich dabei condensirende, etwas Ammoniak enthaltende Flüssigkeit wird in den zunächst zu beschreibenden Apparat geschickt.

Fig. 66 zeigt denjenigen Theil von Lencauhez' Apparat, in welchem die „fixen“ Ammoniaksalze behandelt werden. Es ist ein horizontaler Cylinder von 3 m Durchmesser und 10 m Länge, mit der Länge nach durchgehender Welle und Rührflügeln zum Durchmischen der Flüssigkeit mit Kaltmilch. Zwischen den Flügeln befinden sich sieben Scheidewände, *cc*, zur Verminderung der Durchgangsgeschwindigkeit der Gase, welche den Cylinder in acht gleich

große Kammern theilen. Die erste Scheidewand von links aus reicht bis zum Centrum des Cylinders; die folgenden reichen immer nur um je 15 cm weniger tief herab. Ein Rohr *V* tritt in die zweite Kammer ein und führt derselben Abgangsdampf von einer oder zwei Dampfmaschinen zu; auf der letzten Kammer steht eine gußeiserne Rectificationscolonne *B*. Die ersten Platten der Colonne haben einfache Löcher ohne Becher, um nicht durch die von unten in die Höhe geschleuderten festen Stoffe verstopft zu werden; der obere Theil der Colonne steht in Verbindung mit zwei Rückflüßschlangen und einem Recipienten für rohes concentrirtes Ammoniakwasser. Wenn man Sulfat machen will, werden die Schlangen nicht so stark abgekühlt und die Dämpfe aus denselben in einen Schwefelsäurekasten geführt.

In diesen Apparat wird die in der „Barometrischen Kammer“ ihrer flüchtigen Ammoniaksalze beraubte Flüssigkeit durch *a* bei der dritten Colonnenkammer eingeführt; sie läuft dort herab und gelangt nach *E*, wo sie mit Kalk vermischt wird. Das fixe Ammoniak wird hier frei gemacht und allmählig an die verschiedenen Kammern abgegeben; es geht von einer zur anderen, indem es durch eine Mischung von Kalk und Flüssigkeit hindurchstreicht und dabei jedesmal einen Druck von 15 cm überwinden muß. Nach etwa einer halben Stunde gelangt die jetzt völlig erschöpfte Flüssigkeit an der anderen Seite des Cylinders an und läuft durch das S-Rohr *S* ab.

Dieser höchst sinnreich construirte Apparat ist denn doch gar zu complicirt und hat sich nicht außerhalb Frankreichs verbreitet; in England und Deutschland erreicht man den Zweck mindestens ebenso gut mit viel einfacheren Apparaten, von denen in diesem Capitel schon eine ganze Anzahl beschrieben worden sind.

*N. Wylis*<sup>1)</sup> hat sich einen Apparat patentiren lassen, welcher von einer Destillation dieser Abwässer Abstand nimmt und auf der verdunstenden Wirkung der Luftleere beruht. Das auf bekannte Weise mit Kalkmilch geklärte Abwasser läßt er in einem evacuirten Kasten an Tüchern herabrieseln, welche es in Folge der Capillarität aus entsprechenden Rinne anfangen; in gleicher Weise läßt er auch verdünnte Schwefelsäure an Tüchern aus Asbest herabfließen. In Folge der hohen Luftleere und der großen Oberfläche der Tücher verdampft das Abwasser sehr rasch und füllt sich der Apparat mit Ammoniakdampf, welcher von der an den Tüchern herabrieselnden Schwefelsäure absorbiert wird.

Einen colonnenartigen, continuirlich wirkenden Apparat, der gleichfalls sich der Luftleere unter Ausschluß der Erwärmung bedient, hat *H. W. Seiffert*<sup>2)</sup> construirt; ähnlich wie bei dem vorigen an Tüchern, rieseln hier Abwasser und Schwefelsäure auf Tellern herab, während das erschöpfte Wasser und die mit Ammoniak angereicherte Schwefelsäure am unteren Ende der Colonne durch Pumpen ins Freie befördert werden.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 66 465; Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 155. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 71 414; Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 730.



Früher stammte ja so gut wie alles Ammoniak des Handels aus dieser Quelle, aber angesichts der anderen Vorräthe an Ammoniak, welche in der Steinkohle uns zu Gebote stehen und mit Leichtigkeit bei der Kokerei zu gewinnen sind, besitzen heute die Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Spilljauche zc. nur untergeordnete Bedeutung und können höchstens für eine Beseitigung der Abwässer in hygienischer Beziehung in Frage kommen.

### Absorption des Ammoniaks durch Schwefelsäure.

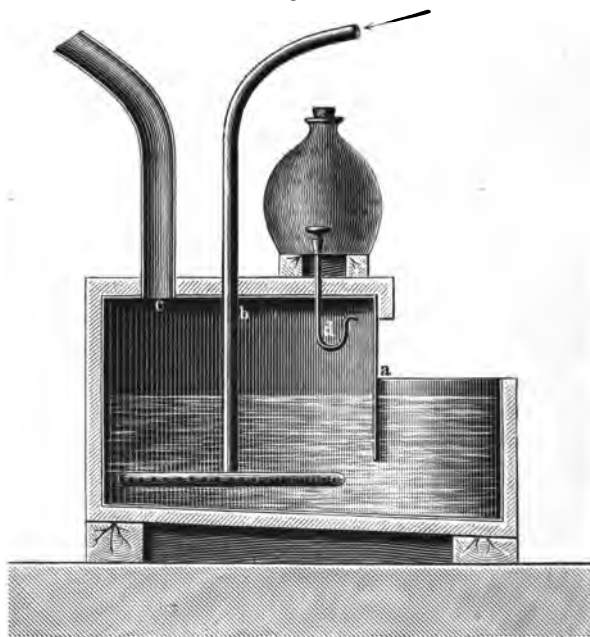
Der hierfür bestimmte Sättigungsapparat muß so construirt sein, daß auf der einen Seite kein Ammoniak der Absorption entgeht, und andererseits die in Freiheit gesetzten Gase (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) den Arbeitern und der Nachbarschaft nicht schädlich werden. Bei der Beschreibung einer Anzahl von Einzelapparaten begegneten wir bereits verschiedenen Constructionen von Sättigungsgefäßen, und erwähnen hier nur die im Allgemeinen dabei zu beobachtenden Principien.

Bei einer Art von Apparaten wird das, mehr oder weniger durch Dephlegmation entwässerte Gas von verdünnter Schwefelsäure absorhirt, so daß sich während der Saturation kein Salz ausscheidet; die entstandene Lösung wird durch Ruhe geklärt und dann bis zur Krystallisation verdampft, meist in Bleispfannen mit Dampfchlange, wobei ein unangenehmer Geruch entsteht. Die Mutterlauge wird zur Verdünnung einer frischen Menge Schwefelsäure benutzt. Bei einer anderen Art von Sättigungsapparaten werden die Ammoniakdämpfe von ziemlich concentrirter Schwefelsäure, etwa von 1,7, absorhirt, in welchem Falle das schwefelsaure Ammoniak sich im festen Zustande in dem Saturator ausscheidet und von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Eine neue Menge von Säure wird unaufhörlich in dünnem Strahle einlaufen lassen, so daß das Sättigungsgefäß stets etwa bis zu demselben Niveau gefüllt bleibt. Das zweite Verfahren hat den Vortheil, continuirlich zu sein und alle Eindampfungslosien zu ersparen, aber den Nachtheil, daß die Flüssigkeit sich nicht klären kann und das Salz nicht so rein wie bei dem ersten Verfahren herauskommt.

Die Form der Sättigungsgefäße zeigt folgende Hauptvarietäten. Die für verdünnte Säure bestimmte Form ist die eines geschlossenen, mit Blei ausge schlagenen Gefäßes, welches zum Theil mit Schwefelsäure von 1,4 bis 1,5 specifischem Gewichte gefüllt ist; die Ammoniakdämpfe treten durch ein Rohr am Boden ein, welches sich verzweigt und mit vielen Böhern versehen ist. Die durch die Zerlegung in Freiheit gesetzten Gase, gemengt mit einer großen Menge von durch die Reactionswärme gebildetem Wasserdampf, werden durch ein Rohr am Obertheile des Gefäßes abgeleitet und nach verschiedenen, später zu beschreibenden Verfahren behandelt. Man läßt die Ammoniakdämpfe so lange einströmen, bis ein mittelst eines Probirhahnes gezogenes Muster zeigt, daß die Säure genügend gesättigt ist. Am besten läßt man ein wenig Säure im Ueberschusse, weil dann die Lösung beim Eindampfen in Bleispfannen mit Dampfchlange weißes Sulfat giebt.

Bei concentrirter Säure wird eine andere Form des Saturators gewählt, nämlich ein nicht vollkommen bedecktes Gefäß, in welches, so wie die Säure sich sättigt, mehr Säure einfließt, entweder continuirlich oder absatzweise. Die entweichenden, mit Wasserdampf gemengten Gase werden aus dem bedeckten Theile des Gefäßes durch einen Kamin, Ventilator oder Dampfstrahlapparat, abgesaugt, welche stark genug wirken müssen, um kein Gas aus dem offenen Theile des Gefäßes entweichen zu lassen. Wenn die Lösung sich mit schwefelsaurem Ammoniak überfüllt hat, krystallisirt dieses Salz aus, trotz der Hitze. Manchmal läßt man dies fortgehen, bis der Brei zu dick wird, worauf der ganze Inhalt des Gefäßes vermittelst eines Bodenhahnes in einen Kühler abgelassen wird, aus dem man nach beendigter Krystallisation die Mutterlauge wieder in das Sättigungsgefäß zurück pumpt oder schöpft. In anderen Fällen

Fig. 67.



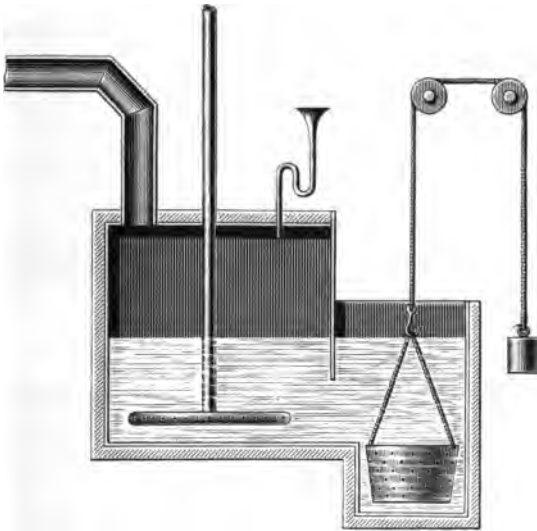
schöpft (sogt) man das Salz aus dem Saturator während der Operation selbst aus. Dies geschieht in dem in Fig. 67 gezeigten Apparate, bestehend aus einem hölzernen, mit Blei gefütterten und durch die in die Säure eintauchende Bleitafel *a* in zwei Abtheilungen getheilten Bleikasten. Die äußere Abtheilung ist niedriger und oben offen; der Boden neigt sich nach dieser Seite hin. Die andere Abtheilung ist durch einen Deckel geschlossen, durch den das die Ammoniakdämpfe einlassende Rohr *b*, das Gasabführungsrohr *c* und das Säurerohr *d* durchtreten. Das während der Operation ausfallende Sulfat wird nach dem offenen Ende hin gezogen und von Zeit zu Zeit mittelst eines durchbrochenen Löffels ausgekelt. Die beste Form ist die in Fig. 68 dargestellte, wobei der

Boden der offenen Abtheilung vertieft ist und von einem Seiher eingenommen wird; das aus der geschlossenen Abtheilung herausgezogene Ammoniaksalz fällt in diesen Seiher, den man von Zeit zu Zeit heraushebt und entleert.

W. Arrol und J. Meikle (E. P. Nr. 12 174, 1884) haben sich diese, den Praktikern längst bekannte und schon in Lunge's Werk von 1867 (S. 147) gezeichnete Anordnung patentiren lassen, mit der einzigen Neuerung, daß ihr Saturator nicht aus Blei, sondern aus Kupfer hergestellt ist. Nach Alk. Rep. 1890 und 1891 verwendet man kupferne Gefäße zuweilen statt der mit Blei ausgeschlagenen hölzernen oder eisernen; sie sind haltbarer, weniger reparaturbedürftig und können mit Dampfinjectoren zum Herausstreiben der Lauge versehen werden.

Nach Watson Smith (Privatmittheilung) ist Folgendes die beste Arbeitsweise, um völlig weißes Sulfat zu erzeugen. Man bringt in die Vorlage

Fig. 68.



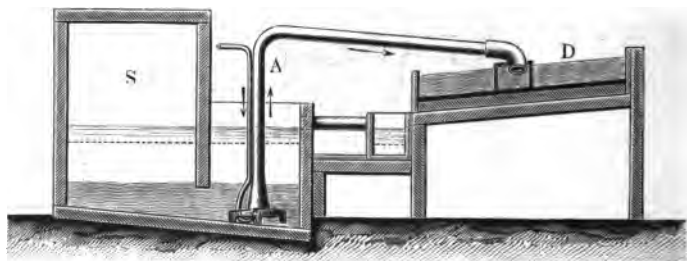
Schwefelsäure, welche bis zu dem passenden Grade verdünnt ist (etwa 1,4 specif. Gewicht), und läßt dann so lange Ammoniak durchgehen, bis ein schwacher Geruch danach auftritt. Der Ueberschuß wird durch ein wenig Schwefelsäure weggenommen und dann sofort das ausgeschiedene Sulfat so schnell als möglich ausgeschöpft, worauf man wieder von vorn anfängt. Wenn man dagegen die Säure allmählig zulaufen und das Gas längere Zeit durchstreichen läßt, wird das sich ausscheidende Sulfat schwarz; ebenso, wenn man im ersten Falle, nachdem die Sättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak sich durch dessen Geruch zu erkennen gegeben hat, eine frische Menge Säure zulaufen und neues Gas eintreten läßt, ohne das Sulfat auszuschöpfen. Letzteres geschieht mit einer Schöpfstelle aus verzinnem Eisenblech mit vielen kleinen Löchern; das Sulfat wird auf einen ausgebreiteten Abtropfkasten geworfen, von dem die Mutter-

laugen immer wieder in das Sättigungsgefäß zurücklaufen. Das Princip dieser Arbeitsweise ist also: das Sulfat sofort nach dem Absetzen und aus ziemlich sauren Laugen auszuschöpfen.

Man darf bei discontinuirlicher Saturation nicht übersehen, daß Lösungen von Ammoniaksalzen beim Kochen etwas freies Ammoniak ausgeben. Daher kann die schon fast vollständig gesättigte, sehr heiße Säure das Ammoniak nicht vollständig zurückhalten, namentlich wenn die Gasblasen etwas groß sind. Aus diesem Grunde sollte man die Berührungspunkte vervielfältigen und das Gasrohr nicht zu wenig in die Säure eintreten lassen. Bei sehr großen Apparaten würde man am besten zwei Saturationskästen hinter einander anwenden, von denen der obere mit frischer Säure gefüllt ist; das Gas streicht erst durch den unteren Kasten, wo es fast alles Ammoniak abgibt, während der Rest in dem oberen Kasten absorbiert wird. Wenn man den Inhalt des unteren Kastens abgelassen hat, läßt man denjenigen des oberen Kastens in den unteren laufen, und beschickt den oberen mit frischer Säure.

Th. Wilton<sup>1)</sup> hat sich folgenden Apparat (siehe Fig. 69) zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak patentiren lassen. Das in dem Saturator S sich ausscheidende Sulfat wird durch den Injector A continuirlich auf die Abtropfbühne D gehoben, von welcher die Mutterlauge wieder nach dem Satu-

Fig. 69.



rator zurückfließt, während das abgetropfte Salz auf die Seite geschoben wird. Das ganze Verfahren ist selbstthätig und braucht nur die Aufsicht eines Arbeiters, wozu früher drei bis vier Mann erforderlich waren.

Im Gaswerke zu Beelston, wo dieser Apparat eingeführt wurde, hat man vier Saturatoren mit einem einzigen Ejector combinirt und hebt damit täglich 26 Tonnen Sulfat auf die Abtropfbühne. Durch das beständige Frei-sein der Sättigungsapparate von Salz ist es möglich gewesen, die Production an Sulfat um etwa 20 Proc. zu steigern, d. h. die Production ist von 10 Tonnen einer Blase auf 12 Tonnen vermehrt worden.

Eine andere Construction des Saturators hat A. Sauer<sup>2)</sup> angegeben. Er läßt das Ammoniak durch das Rohr a b (siehe Fig. 70 und 71) in die Säure

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 54827; Chem.-Ztg. 1890, S. 184; Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 554 und 1891, S. 89; Gas World 1890, p. 717. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 70185; Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 542.

im Sättigungskasten *c* eintreten; aus der Glocke *d* entweicht der Schwefelwasserstoff durch Rohr *a*<sub>1</sub> und Staubsammler *a*<sub>2</sub> nach dem Ramin oder der Reinigungsanlage. Statt nun das sich auscheidende Salz durch Rühren oder Ausströken zu entfernen, läßt er von der außerhalb der Glocke im Kasten *c* befindlichen Säure nach und nach durch den Trichter *e* in die Glocke einfließen, so daß diese, noch ungesättigte Säure sich mit der unterhalb der Glocke befindlichen mischt, bis die Sättigung der gesammten Säure erreicht ist. Dann wird das Ammoniak in einen zweiten derartigen Apparat geleitet und nachdem der Hahn

Fig. 72.

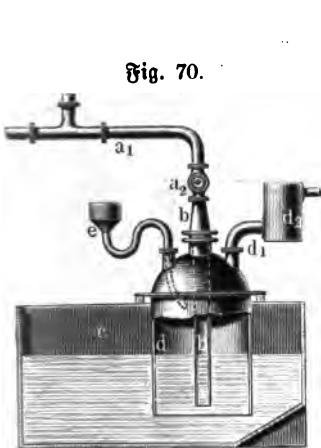


Fig. 70.

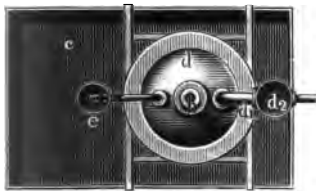
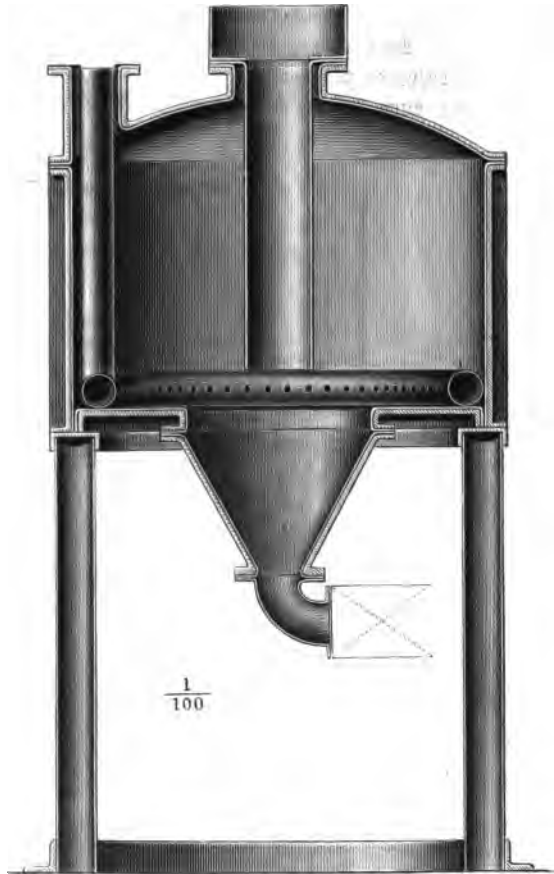


Fig. 71.



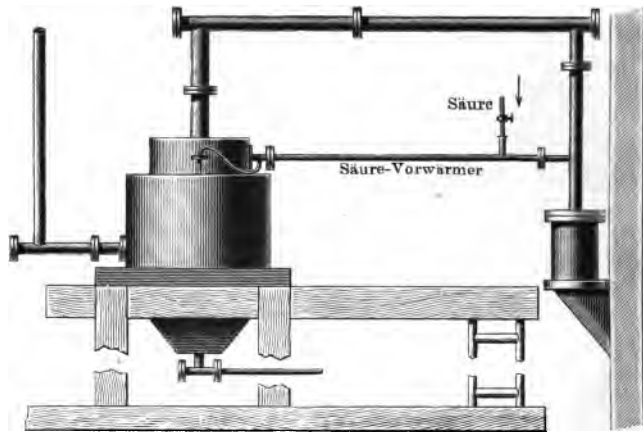
*a*<sub>2</sub> geschlossen ist, das Salz aus dem ersten Kasten ausgeschöpft. Nach Beendigung der Arbeit im zweiten Kasten kann der erste wieder in Betrieb genommen werden, nachdem man die darin befindliche Mutterlauge mit frischer Schwefelsäure versetzt hat.

Einige Verbesserungen an den gewöhnlichen Absorptionsapparaten mit schiefem Boden beschreibt auch Kennedy (E. P. Nr. 1653, 1890).

Colson's<sup>1)</sup> Sättigungsapparat (s. Fig. 72 a. v. S.) bezweckt eine leichtere Entfernung des gebildeten Salzes, das in den conischen Boden fällt und daraus entfernt wird, ohne es herauszuschöpfen zu müssen. Es kommt auf den richtigen Neigungswinkel an, den die Figur zeigt und auf ein passendes, möglichst einfaches Auslaßventil, das im vorliegenden Falle durch eine Kupferscheibe gebildet wird, die auf die Mündung des Auslaßrohres durch eine Schraube mit Bügel festgepreßt wird. Das cylindrische Gefäß besteht aus Gußeisen mit Bleifutter. Das Ventil wird so eingestellt, daß das Salz austritt in dem Maße, als es sich oben neu bildet. Hierzu diemt das auf der Mitte des Sättigungsapparats angebrachte Inspectionsrohr.

Ähnlich dem vorigen ist Ellery's<sup>2)</sup> Saturator, der ganz aus Holz mit Bleifutter gefertigt ist. Er hat 3' 6" im Quadrat bei 3' Tiefe und ist mit einer Haube versehen, welche die Breite des Kastens bei 2' 6" Länge

Fig. 73.



mißt. In derselben ist nur eine Oeffnung zum Reinigen gelassen und anstatt des ebenen oder nach einer Seite hin schräg abfallenden Bodens hat dieser Apparat (siehe Fig. 73) einen pyramidenförmigen Ansaß, dessen Wände eine Neigung von ungefähr 45° haben. Dieser Ansaß hat am Boden eine Klappe, die nach unten geöffnet werden kann, durch welche das Salz abgelassen wird. Die Befürchtung, daß dabei viel Flüssigkeit mitgerissen wird, trifft nach Ellery's Erfahrung nicht zu; es genügt eine kurze Zeit der Übung für den betreffenden Arbeiter, um den richtigen Zeitpunkt für das Schließen der Klappe abzapfen. Der Sättigungskasten ist so hoch gestellt, daß ein Karren oder Gelleiswagen unter die Abfallklappe fahren kann. Die tägliche Ausbeute mit dem beschriebenen Kasten beträgt vier Tonnen Salz. Die Säure fließt aus einem höher gelegenen Bassin zu und wird durch die heißen Abgase des Sättigungs-

<sup>1)</sup> Alk. Rep. Nr. 32 (1895), p. 63. — <sup>2)</sup> Gas World 1895, p. 783; Chem. Ztg. 1895, Rep., S. 206.

rators auf etwa 21° C. vorgewärmt. Die vom frischen Salze abtropfende Flüssigkeit sammelt sich in einem Bleigefäße, von wo sie mittelst eines Dampfelevators auf einen Behälter gehoben wird, von dem sie einem Vorwärmer zufließt. Diese Flüssigkeit hat im Bleigefäße eine Temperatur von etwa 24° C., verläßt den Elevator mit 47° C. und den Vorwärmer mit 82° C. Der Bedarf an Blei für einen Apparat der beschriebenen Größe beträgt nur etwa 4 Cwts.

Der Apparat arbeitet vollständig continuirlich und es betragen die Unkosten pro eine Tonne Sulfat einschließlich Arbeit, Fabrication, Paden, Laden, Reinigung und Kesselheizung in einer Anlage in Bath 6 bis 7 Sh.

Ein Punkt, auf den manche Fabriken großen Werth legen, ist die Herkunft der zu verwendenden Schwefelsäure.

In England zog man früher allgemein für den vorliegenden Zweck Schwefelsäure aus sicilianischem Schwefel vor, um die Verunreinigung des Sulfates mit Eisen und Arsen, welche dasselbe mißfarbig machen, zu verhindern. Die Verwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelkies soll nach F. C. Hills möglich sein, wenn man dafür sorgt, daß die Säure mit einem Ueberschuß von Ammoniat zusammenkommt, um das Eisen und Arsen (?) zu fällen; natürlich muß dieser Ueberschuß in einem anderen Gefäße absorbiert werden, wofür das Patent Einrichtungen angiebt.

In Deutschland wendet man überhaupt nur Schwefelsäure aus Kiesen an, erhält aber auch nur ein graues Ammonsulfat, welches indessen für Düngzwecke gerade so gut wie das weiße ist. Nur die Säure aus spanischen Kiesen (welche in England fast allgemein für andere Zwecke verwendet wird) sucht man zu vermeiden, da in Folge ihres Arsengehalts das Salz grüngelb ausfällt. Uebrigens kommt auch in England viel graues, mit Pyrit-Schwefelsäure fabricirtes Sulfat in den Handel.

Manche deutsche Fabrikanten machen weißes Sulfat aus stark arsenhaltiger Säure, indem sie das Schwefelarsen aus dem offenen Theile des Saturationsgefäßes abschöpfen. W. A. Meadows (W. P. Nr. 5520, 1884) setzt etwas Theer, Pech, Del, Fett u. dergl. zu und arbeitet nicht unter 38°. In diesem Falle bildet sich oben ein Schaum, welcher das Arsen und Eisen der Schwefelsäure umhüllt und dessen Entfernung begünstigt. Das ameritanische Patent von Fales (Nr. 318972) bezieht sich auf dieselbe Erfindung. Ein weit besseres Verfahren, welches in einer holländischen Fabrik schon seit einer Reihe von Jahren mit Erfolg ausgeübt wird, ist folgendes. Man verwendet gewöhnliche Pyritsäure von 60° Bé. und setzt dazu eine gewisse Menge Theer-Reinigungssäure (Vb. I, S. 617). Sowie die Säure durch das herüberkommende Ammoniat gesättigt wird, scheiden sich die theerigen Substanzen aus und steigen als Schaum an die Oberfläche, wobei sie das zu gleicher Zeit aus der Pyritsäure gebildete Schwefelarsen mitreißen und einhüllen. Der Schaum wird sorgfältig entfernt und hiernach das Sulfat vollkommen rein ausgeschöpft, wie man sich aus der auf Lager befindlichen Menge desselben überzeugen konnte. Somit wird die Reinigungssäure, welche früher eine unerträgliche Belästigung war, nicht nur auf ihre Säure verwerthet, sondern auch ihre theerigen Ver-

unreinigungen zu Nutze gemacht. Ein ähnliches, aber complicirteres Verfahren ist in Bd. I, S. 594 beschrieben worden.

Das Vorurtheil gegen Säure aus Schwefelkies scheint auch in England nachzulassen. Wenigstens sagte man uns in einer der größten dortigen Fabriken, daß man diese Säure ebenso gut wie die aus Kohlschwefel anwende; das Sulfat von der ersteren sei etwas mißfarbig, erziele aber ganz denselben Preis wie dasjenige aus Kohlschwefelsäure.

Schwefelsäure in zerstäubter Form wird von Neumayer und Wellstein zur Ammoniakabsorption angewendet (vergl. S. 79).

Schweflige Säure wird zur Ammoniakabsorption verwendet in der Absicht, das Sulfit durch den Luftsaurestoff theilweise oder ganz in Sulfat umzuwandeln, zuerst von Laming im Jahre 1852; dann von G. E. Davis<sup>1)</sup>; von Abdie zur Absorption des Ammoniaks aus Hohofen-Gichtgasen (S. 74); von Young (s. u.); von Mc. Dougall (E. P. Nr. 15 496, 1884), welcher Röstgase von Schwefel- oder Kiesöfen in ein gewöhnliches Saturationsgefäß einleitet und das auskrySTALLISIRENDE Sulfit zu Sulfat oxydirt. Die Mutterlauge, welche gleichfalls Sulfit enthält, wird zum Waschen von Leuchtgas verwendet, wobei sie Ammoniak absorbiert und den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zerlegt.

Kieserit (natürliches Staßfurter Magnesiumsulfat) wird von Kelly und Weigel (E. P. Nr. 8680, 1884) in folgender Weise angewendet. Eine gemischte Lösung von Kieserit und Kochsalz wird abgekühlt, worauf Glaubersalz auskrySTALLISIRT. Dieses wird mit Ammoniak und Kohlsäure behandelt, das entstehende Natriumbicarbonat durch Filtration getrennt und aus der Mutterlauge Ammoniumsulfat gewonnen. Selbstredend gehört dieses Verfahren mehr in die Sodafabrikation; ebenso dasjenige von Gerlach<sup>2)</sup>, welches sich auf die Zersetzung von concentrirtem Gaswasser durch Kochsalz, schwefelsaures oder salpetersaures Natron vermittelt eines Kohlsäurestromes gründet, wobei Natriumbicarbonat niederfällt und die entsprechenden Ammoniaksalze in Lösung bleiben. Praktische Anwendung hat dieses Verfahren nicht gefunden.

Der Rückstand in der Destillation von Ammoniakwasser mit Kalk ist zuweilen, wie wir sehen werden, eine Quelle von Belästigungen. Man hat vorgeschlagen, ihn zur Gewinnung des im Gaswasser enthaltenen Ferrocyankürs zu benutzen, indem man ihn mit Säure niederschlägt, wobei Berlinerblau ausfällt (S. Bower, E. P. Nr. 2918, 1882). Derselbe Erfinder<sup>3)</sup> schreibt vor, das Cyanür im rohen Gaswasser in Ferrocyanür zu verwandeln, ehe man mit Kalk destillirt — eine ziemlich unnöthige Vorsichtsmaßregel, da die sehr kleine ursprünglich vorhandene Menge von Cyanammonium vermuthlich in den Gefäßen und sonst genügend Eisen zur Verwandlung in Ferrocyanammonium vorfinden wird, dessen geringe Menge übrigens seine Verwerthung gewöhnlich kaum lohnend machen wird.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 511. — <sup>2)</sup> Dingl. Journ. 223, 82. — <sup>3)</sup> E. P. Nr. 8330, 1895; Chem. Ind. 1896, S. 532.



Die Menge der Cyanide im Destillationsrückstande ist jedenfalls ganz verschwindend klein gegenüber derjenigen der Gasreinigungsmasse. Dagegen findet sich in diesen Rückstandswässern eine große Menge von Rhodan-calcium, das, wie wir im vierten Capitel sehen werden, zur Gewinnung von Rhodanverbindungen aus dieser Quelle benutzt werden kann.

Die Abdampfpfannen für schwefelsaures Ammoniat werden meist aus Blei gemacht und durch bleierne Dampfschlangen geheizt, weil die Lösung beim Kochen in Eisen dasselbe unter Ammoniatabgabe stark angreift. Nach P. S. Brown (E. P. Nr. 804, 1875) soll man doch eiserne Pfannen anwenden, dieselben aber dadurch schützen, daß die Lösung etwas alkalisch gehalten wird (?).

#### Verhütung einer Belästigung durch schädliche Gase und Abgangsfüssigkeiten.

Schlecht geführte Ammoniakfabriken sind eine Quelle großer Belästigung für ihre Nachbarschaft, namentlich in Folge der beim Sättigungsproceffe entweichenden übertriehenden Gase. Die Gase bestehen aus Kohlenäure, Schwefelwasserstoff, zuweilen etwas Blausäure, kleinen, aber sehr fühlbaren Mengen von Kohlenwasserstoffen, vielleicht auch von geschwefelten organischen Verbindungen, alles gemengt mit viel Wasserdampf.

Wenn dieses Gasgemenge frei in die Luft ausströmen dürfte, so wäre dies ein unerträgliches Nergerniß. Es ist schlimm genug, wenn nur ein wenig davon außerhalb der Fabritgrenzen gelangt. Der Geruch läßt sich auf beinahe einen Kilometer Entfernung spüren. Die Quelle des Gestankes ist stets leicht aufzufinden, da derselbe ein ganz charakteristischer ist und das Publicum hat meist eine ganz besondere Angst davor. Dr. Ballard, der Amts-Experte der englischen Regierung, sagt in seinem Berichte von 1879, S. 131, hierüber:

„Die Aerzte lassen sich gewöhnlich leicht herbei, zu bezeugen, daß dieser Geruch der Gesundheit schädlich sei, indem sie vermuthlich die Wirkungen auf die den mit Luft verdünnten Gasen ausgesetzten Personen der giftigen Wirkung des Schwefelwasserstoffs zuschreiben. Das Laien-Publicum glaubt sogar leicht, daß eine nur wenig dadurch verunreinigte Atmosphäre lebensgefährlich sei. Es ist sicher, daß bei vielen Personen, welche den verdünnten Effluwien von Ammoniakfabriken ausgesetzt sind, ein Gefühl von Niedergeschlagenheit, Kopfweg, Appetitverlust, Uebelkeit, Erbrechen und zuweilen etwas Athembeschwerden auftreten.“

Folgendes sind die wichtigsten Quellen der Belästigung durch derartige Fabriken:

1. Die Ankunft, Translocation oder Aufbewahrung des Gaswassers. Man kann diese Operation unschädlich machen, indem man das Gaswasser direct durch Röhren aus der Gasfabrik zuleitet, wo diese in mäßiger Entfernung von der Ammoniakfabrik liegt. Ballard empfiehlt unterirdische Röhren; aber wir würden entschieden, wo es angeht, oberirdische Röhren vor-

ziehen, da die ersteren leicht lange Zeit unentdeckt liegen können. Wo man das Gaswasser auf weitere Entfernungen transportiren muß, wendet man Gefäßwagen oder Boote an, genau wie die für den Transport von Theer dienenden, mit denselben Vorsichtsmaßregeln. Von der Gasfabrik zu dem Einladeplatze sollte eine Rohrleitung führen; der Wagen oder das Boot sollten nicht nur oberflächlich mit losen Brettern, sondern dicht schließend bedeckt sein. Der Theer oder das Gaswasser sollten durch eine geschlossene Leitung einfließen und, um allen Gestank zu vermeiden, sollte die aus dem Transportbehälter beim Füllen entweichende Luft durch einen mit Eisenoxydhydrat auf Fäden bedeckten Kasten streichen. Transportbehälter sollten von einem hochgelegenen Vorrathsbehälter vermitteltst eines in ihr Mannloch eingeführten Schlauches ohne Luftzutritt gefüllt werden; das Mannloch wird dann durch einen dicht niederschraubenden Deckel verschlossen. Bei der Ankunft in der Ammoniakfabrik sollte das Gaswasser unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln in das Reservoir eingelassen oder eingepumpt werden, wobei die entweichende Luft wieder durch einen kleinen Eisenoxyd-Reiniger geht.

2. Lecke in den Apparaten, durch welche übelriechende Gase entweichen, kommen namentlich an den Winkeln und Ecken der Zwischenwand in den Saturationskästen, bei nicht genügend dicht festgemachten Deckeln, bei ungenügendem hydraulischem Abschlusse der Deckel u. s. w. vor. Etwas der Art sollte natürlich in einigermaßen sorgfältig geleiteten Fabriken sofort entdeckt und abgestellt werden.

3. Die Abwässer von den Blasen können zu Klagen Veranlassung geben. Man läßt sie meist noch heiß ablaufen, wobei die geringe Ammoniakmenge, welche sie noch enthalten, entweicht und der Nachbarschaft bemerklich wird. Die naheliegende Abhilfe dafür ist die, die Lauge ganz zu erschöpfen, was bei guter Arbeit bis auf 0,002 Proc.  $\text{NH}_3$  geschehen kann. Die warmen Abwässer sollten nicht durch einen offenen Canal, sondern durch ein Rohr fließen und jedenfalls vor Einmündung in einen öffentlichen Wasserlauf oder Canal durch ein Klärgefäß gehen, sowohl um die festen Stoffe sich absetzen, als auch um die Flüssigkeit abkühlen zu lassen, ehe sie in mit Häusern zusammenhängende Canäle oder in Fische führende Gewässer gelangt. Der Klärbehälter sollte bedeckt und nur mit einer Luströhre von solcher Höhe versehen sein, daß sich die darin aufsteigenden Dämpfe wieder condensiren. Der Kalkschlamm, welcher stets viel Schwefelcalcium enthält, sollte unbedingt nie in öffentliche Canäle oder Wasserläufe gelangen, wo er jedenfalls Schwefelwasserstoff abgeben würde. Auch ohne dies kann er bei dem Ausräumen und beim Stürzen auf die Halbe Gestank verbreiten. Man muß ihn daher so schnell als möglich und mit allen möglichen Vorsichtsmaßregeln gegen unnötigen Luftzutritt ausräumen, während des Transportes zudecken und beim Abladen an einem Orte, wo der Gestank wahrnehmbar sein könnte, sofort mit Erde bedecken, welche darauf festgeschlagen wird. Wo dies nicht angeht, muß man große Gruben ausheben, die man, wenn sie beinahe ganz mit Kalkschlamm angefüllt sind, wieder mit Erde auffüllt. Aber hierbei muß man dann Sorge tragen, daß keine bössartigen Abwässer in solchen Gruben entstehen.

Zuweilen wird man den Kalkschlamm durch Mischen oder Mahlen mit ein wenig frischem Kalk und viel Kohlenasche u. dergl. verwerthen können; es entsteht dann ein gut bindender, etwas hydraulischer Mörtel.

Selbst wenn die Abwässer vollständig geklärt und frei von Ammoniak sind, widersetzen sich oft die Behörden und das Publicum ihrer Entleerung in öffentliche Wasserläufe auf Grund der theerigen Verunreinigungen, welche ihnen eine braune Farbe und einen gewissen Geruch ertheilen, oder wegen des Gehaltes an Rhodancalcium zc. Zuweilen wird auch ein solcher Widerspruch auf ganz unvernünftigen Gründen, wie der Anwesenheit des völlig unschädlichen Chlorcalciums, oder der nie vorhandenen Anwesenheit von Chlorkalium u. dergl., basirt. Die Anwesenheit von theerigen Substanzen ist jedenfalls keineswegs angenehm, und verhindert zuweilen auch die Klärung der Flüssigkeit. In solchen Fällen kann man sich, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, fast immer dadurch helfen, daß man in der Flüssigkeit einen Niederschlag von Thonerde- oder Eisenorydhydrat hervorbringt, welcher die theerigen Substanzen und andere Verunreinigungen mit zu Boden reißt und eine fast farblose und ganz unschädliche Flüssigkeit hinterläßt. Einen solchen Niederschlag erhält man durch Zusatz einer genügenden Menge von schwefelsaurer Thonerde oder noch besser von Eisenvitriol, schwefelsaurem Eisenoryd oder Eisenchlorid, und einer eben hinreichenden Menge von Kalk, um die Thonerde oder das Eisenoryd zu fällen.

J. König<sup>1)</sup> giebt als Zusammensetzung eines „mit Kalkmilch abgekochten Gaswassers“, d. h. jedenfalls eines nicht geklärten Gaswasser- Destillationsrückstandes, folgende Zusammensetzung pro 1 Liter:

	Gramm
Abdampfrückstand . . . . .	20,4230
Darin:	
Rhodancalcium . . . . .	2,3282
Schwefelcalcium . . . . .	2,5633
Unterschwefligsaures Calcium . . . . .	1,0913
Schwefelsaures Calcium . . . . .	0,5785
Durch Aether ausziehbare, phenolartige Stoffe . . . . .	0,6080
Kalk . . . . .	6,4481
Sonstige Stoffe, Hydratwasser, Phenol zc., zum Theil in Verbindung mit Kalk	6,8056

König erklärt, daß dieses Abfallwasser vorwiegend durch seinen Gehalt an Schwefel- und Rhodanverbindungen, sowie an Carbonsäure durchaus schädlich für Thiere und Pflanzen sei und daher dessen Ablassung in öffentliche Wasserläufe nicht gestattet werden könne. Er giebt dann Daten über die schäd-

<sup>1)</sup> Die Verunreinigung der Gewässer. Gekrönte Preisschrift. Berlin 1887, S. 364. — In diesem in vieler Hinsicht ausgezeichneten Werke bezeugen die Abschnitte über Gaswasser, Theer, Sodafabrikation u. a. eine unvollkommene Bekanntschaft mit der neueren technischen Literatur.

lichen Wirkungen der Carbonsäure, aber da seine Analyse durchaus keinen Anhalt darüber giebt, ob mehr als Spuren von Carbonsäure vorhanden waren (denn der Aether zieht eben sehr viel mehr als „phenolartige“ Stoffe aus), so kann man hiernach keine brauchbaren Schlüsse über das Maß der Schädlichkeit des betreffenden Abwassers gründen. Unbezweifelt ist auch sonst die Schädlichkeit der Schwefelverbindungen, sowie namentlich die der Rhodanverbindungen, über welche König eine größere Anzahl von eigenen und anderweitigen Versuchen anführt, welche beweisen, daß schon sehr geringe Mengen von Rhodanammonium (über Rhodancalcium sagt er nichts) giftig für die Pflanzen sind, daß es sich aber unter Umständen im Boden ziemlich rasch zersetzt (a. a. O., S. 355 bis 362). Die von ihm angeführten Versuche von Weigelt (a. a. O., S. 362 bis 364) erstrecken sich auf Cyankalium, Rhodanammonium, Carbonsäure und „Theer“; von diesen kommt Cyankalium sicher im Destillationsabwasser nie vor, ebenso wenig Rhodanammonium (allerdings Rhodancalcium); Carbonsäure ist nicht sicher nachgewiesen (wird vielmehr, soweit sie im ursprünglichen Gaswasser vorkam, jedenfalls fast ganz als Kaltverbindung in dem Schlamm bleiben) und „Theer“ als Bestandtheil solcher Wässer kann doch nur in minimalen Spuren angenommen werden. Es ist befremdlich, daß man nur mit diesen hypothetischen und zum Theil gar nicht vorhandenen Bestandtheilen, statt mit wirklichen Destillationsabgängen, Versuche über deren schädliche Einwirkung auf Thier- und Pflanzenleben angestellt hat. Uebrigens fand Weigelt das Rhodanammonium in einer Concentration von 0,1 g auf 1 Liter ganz unschädlich für Forellen. Auch für Pflanzen ist es noch nicht erwiesen, daß Rhodancalcium ein gleiches Maß der Schädlichkeit wie Rhodanammonium hat (vergl. später bei der Prüfung des schwefelsauren Ammoniaks).

König bemerkt ganz richtig (S. 365), daß das Abwasser in den meisten Fällen den natürlichen Wasserläufen zugeführt werden dürfte und sagt darüber: „Geschieht die Zuführung je nach der Menge des Wassers in den es aufnehmenden Bach oder Fluß in einer stetig langsamen Weise, so daß sich in dem vermischten Bach- und Flußwasser nicht mehr mit Sicherheit qualitativ Rhodan und Phenol nachweisen läßt, so dürfte gegen die Einführung in die natürlichen Wasserläufe nichts zu erinnern sein. Ist eine derartige Gelegenheit nicht vorhanden, so kann man das abgekochte Gaswasser nur dadurch beseitigen oder unschädlich machen, daß man es entweder in cementirten und bedeckten Gruben, deren Abzüge mit einem Schornsteine in Verbindung stehen, eintrocknen, oder durch Torf, Sägespäne, verbrannte Lohc zc. auffaugen läßt, letztere Masse trocknet, preßt und als Brennmaterial benützt.“ — Jeder Techniker wird sofort sehen, daß diese letzteren Vorschläge nicht durchführbar sind. Man kann nicht erwarten, daß eine Flüssigkeit, wie das Abwasser der Gaswasserdestillation, in „cementirten und bedeckten Gruben“ überhaupt „eintrocknen“ wird; aber auch die Idee, das Wasser durch poröse Mittel aufzusaugen, letztere zu trocknen und dann als Brennmaterial zu benutzen, wäre nur bei einem ganz minimalen Betriebe irgend ausführbar, und ist unbrauchbar für eigentliche Fabrikationsverhältnisse.

Wo man die Rhodansalze aus dem Gaswasser technisch gewinnt (siehe

den betreffenden Abschnitt gegen den Schluß dieses Werkes), wird sicher jeder vernünftige Vorwurf aus dieser Quelle völlig ausgeschlossen sein.

Die Abwässer der Destillirblasen wird man natürlich nicht, ohne sie zuvor auf ihren  $\text{NH}_3$ -Gehalt geprüft zu haben, weglassen lassen. Hierzu hat Knublauch ein Verfahren angegeben, welches von Lubberger<sup>1)</sup> zu einer, rascher zum Ziel führenden Methode modificirt worden ist. Danach giebt man in einen Rundkolben von 400 ccm Inhalt drei aufgroße Stücke reinen gebrannten Kalks, gießt von dem abgetriebenen Wasser, heiß, wie es aus dem Apparate kommt, so viel in den Kolben, daß er etwa halb voll wird, verstopft ihn sofort und schüttelt mäßig um. Die Flüssigkeit muß dabei eine tiefbraune Farbe annehmen. Geschieht dies nicht, so schüttelt man sie derart, daß sie in innige Berührung mit der Luft im Kolben kommt, worauf sich die Färbung dann bald einstellt. Nach wenigen Minuten hat sich der Kalk gelöst, worauf man den Kolben unter der Wasserleitung abkühlt und 50 ccm durch ein Faltenfilter in ein Maßkölbchen filtrirt mit der Vorsicht, daß man das erste, trüb laufende Filtrat verwirft. Man gießt den Inhalt des Kölbchens unter wiederholtem Nachspülen mit destillirtem Wasser in ein Becherglas und titrirt mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure oder Oxalsäure, bis die Farbe der Flüssigkeit von Braun in Hellgelb übergeht. Von den verbrauchten Cubikcentimetern Säure zieht man so viel ab, als dem Kalk entspricht, der in den 50 ccm Flüssigkeit gelöst war; der Rest ist zur Sättigung des darin enthaltenen Ammoniacs verbraucht worden. Bei Verwendung von 50 ccm Flüssigkeit entspricht 1 ccm halbnormale Säure 17 g Ammoniac in 100 000 Thln. (Vergl. S. 90.) Zu dieser Frage hat auch D. Herting<sup>2)</sup> einen Beitrag geliefert, auf den verwiesen werden muß. Natürlich können zur Ausführung dieser Controlen auch die später zu beschreibenden Methoden zur Bestimmung geringer Mengen von Ammoniac verwendet werden.

4. Behandlung des Condenswassers von der Ammoniacdestillation. Die aus den Sättigungsgefäßen entweichenden, hauptsächlich aus Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestehenden Gase führen eine so beträchtliche Menge von Wasserdampf mit, daß sie von diesem erst befreit werden müssen, bevor sie zu weiterer Behandlung gelangen können. Dies geschieht, wo man die Gase auf Schwefel verwerthet, durch passende, vorherige Abkühlung, bei welcher ein Condenswasser resultirt, das man wegen seines entsetzlichen Geruches in England „devils-water“ genannt hat. Die Beseitigung dieses lästigen Productes ist nicht ganz einfach. Wenn man es mit dem Blasenrückstande (Kalkschwamm) mischt, erschwert es dessen Wegschaffung. Manche verlocken das Wasser geradezu im Boden, aber dies ist doch sehr bedenklich; Andere lassen es in den Aschenfall der Gasfabrik laufen, wo die stinkenden Gase mit den heißen Feuergasen verbrennen. Die beste Methode ist, es in die Blase zurückgehen zu lassen, so daß der Schwefelwasserstoff schließlich zu den Reinigern gelangt, aber dies kostet natürlich mehr Brenn-

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 42, 1; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 109. —

<sup>2)</sup> Journ. f. Gasbel. 43, Januar.

stoff. Wo man den Schwefelwasserstoff durch Eisenoxydreinigt entfernt, kann man das „devils-water“ durch gebrauchte Masse filtriren und so unschädlich machen, wobei man noch Ammonial gewinnt.

Man kann diese Operationen vermeiden, wenn man das Wasser an der heißesten Stelle der Condensation abzieht, damit es möglichst wenig Schwefelwasserstoff gelöst enthält, so daß man es direct weglassen lassen kann. Natürlich kann dies nur auf Kosten der guten Condensation geschehen, denn je heißer man das Wasser abzieht, um so mehr Feuchtigkeit werden die weiter ziehenden Gase noch enthalten. M. Böpel<sup>1)</sup> schaltet zur Entfernung des übeln Geruches der Abgase geradezu einen Kühler zwischen Sättigungsgefäß und Kamin ein, um das Entweichen von Wasserdampf überhaupt zu verhindern, womit er freilich nur eine Vermehrung des „devils-water“ erreicht.

5. Behandlung der bei der Sättigung der Säure entweichenden übelriechenden Gase und Dämpfe. Diese geben die gewöhnlichste Veranlassung zu Klagen und haben, wie auch die Abwässer, öfters zu Schritten bei den Behörden und Gerichten geführt. Vor 1880 geschah wenig zu ihrer Befestigung; aber das im Jahre 1881 in England erlassene Gesetz hat diese den Fabriken bestimmt auferlegt, und hat große Erfolge gehabt.

Zuweilen hält man es für genügend, diese Gase unmittelbar aus dem Saturator in einen hohen Kamin abzuführen. Besonders wenn man sie mit einer großen Menge von heißen Rauchgasen mischen kann, wird oft eine nennenswerthe Belästigung der Umgebung vermieden, wie es das Beispiel einiger Fabriken in Manchester mit Kaminen von 54 und 60 m Höhe zeigt. Wo das Gaswasser in den Gasfabriken selbst verarbeitet wird, entsteht hieraus nie eine Schwierigkeit, da die ungeheure Menge von hoch erhitzten Gasen, die von den Retortenfeuerungen kommen, mehr als genügt, um die übelriechenden Ausdünstungen der Ammoniakverarbeitung zu verbrennen und zu verdünnen. Aber in anderen Fällen, wo kein hoher Kamin vorhanden oder die Wirkung eines solchen durch die Bodengestaltung aufgehoben ist, muß man mindestens eine vollständige Verbrennung der Gase zu erzielen suchen. Dies geschieht meist dadurch, daß man sie vermittelst eines Rohres aus dem Sättigungsgefäße in eine Dampfkesselfeuerung oder unter deren Kof, oder auch zuweilen in ein speciell dafür unterhaltenes Feuer führt. Dies kann von vornherein seinen Zweck nur erfüllen, wenn man das Feuer hinreichend heiß erhält, und nie zu weit herunter brennen läßt. Namentlich wenn man nicht Sorge trägt, die große Menge des beigemengten Wasserdampfes zu entfernen, wird die Verbrennung der Gase nur unvollkommen eintreten oder selbst ganz vereitelt, indem der Dampf das Feuer auslöscht. Es sollte daher stets für passende Condensation des Wasserdampfes gesorgt werden. In einigen Fabriken setzt sich das Gasableitungstrohr in eine Schlange fort, welche durch einen mit Gaswasser oder Kesselspeisewasser gefüllten Behälter geht, und somit eine Vorwärmung

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1888, S. 39; Wagner-Fischer's Jahresber. 1888, S. 410.

dieses Wassers bewirkt. In Plymouth führt ein 20 cm-Rohr die Gase aus dem Saturator zuerst unter die Platten, auf denen das Sulfat getrocknet wird, und läuft dann noch oberirdisch 150 m lang, indem es an den Ausgangspunkt zurückkehrt und auf ca. 90 m dieser Länge vermittelst eines durchlöchernten Rohres von außen mit Wasser gekühlt wird. Zu Stampshaw wird das 20 cm-Gasrohr zuerst um das ganze Gebäude unter dem Dachgesims herumgeführt und geht dann in eine Schlange über. In Bradford wird besonders Sorgfalt auf Trocknung der Gase verwendet, da man daselbst den Schwefelwasserstoff zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Die Gase treten zuerst in eine Kammer, bestehend aus einem alten Dampfkessel, durch welchen das zu den Coffen-Blasen gehende Dampfrohr in einer Röhre durchgeführt und mithin vorgewärmt wird; dann gehen sie in zwei eiserne Thürme mit inneren, an beiden Seiten abwechselnd geöffneten Scheidewänden, und zuletzt durch eine lange Reihe von mit einander durch Krümmer verbundenen Röhren, ganz in der Art eines Leuchtgas-Kühlstemes, wobei sie durch aus einem durchlöchernten Rohre strömendes Wasser von außen gekühlt werden. Auch durch Kofsthürme kann man zuweilen genügende Abkühlung zur Condensation des Wasserdampfes erreichen; in manchen Fällen wird diese geradezu durch Einspritzen von kaltem Wasser erreicht. Bei der Einzelbeschreibung einiger von Lunge besichtigter Werke haben wir noch andere Einrichtungen zur Kühlung des Gases und Condensation des Wassers kennen gelernt. Das hierbei condensirte Wasser kann unter Umständen schon ein wenig Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten und dann in öffentlichen Canälen oder Wasserläufen selbst wiederum schädlich wirken. Man wird daher das Condensat am besten stets aus dem heißesten Theile des Apparates ablaufen lassen, wo es keine merkliche Menge von Schwefelwasserstoff enthalten kann.

Die Verbrennung der getrockneten Gase geschieht meist dadurch, daß man sie durch ein kleines Kohlenfeuer streichen läßt; die dabei aus dem  $H_2S$  entstehende schweflige Säure entweicht mit den Feuergasen oben aus dem Kamine. Zuweilen verbrennt man die Gase für sich, z. B. zu Old Ford, wo sie durch eine Oeffnung von  $30 \times 30$  cm in eine kleine Ziegellammer und von da in einen Chamotteziegelcanal von 4,5 m Länge, 75 cm Weite und 90 cm Höhe gehen, während Luft durch ein kleines Loch in einer Eisenplatte neben der Eintrittsoffnung des Gases, wo es entzündet wird, zugeführt wird. Wenn einmal die Kammern und der Canal rothglühend sind, so braucht man nicht zu besorgen, daß die Flamme durch einen Zufall ausgeht, ohne daß sich das Gas wieder entzündet. Die dabei ausgegebene Wärme wird dort zur Heizung von Dampfkesseln verwendet, welche seit 14 Jahren ohne Beschädigung durch die sauren Gase im Betriebe sein sollen. Die viel schweflige Säure enthaltenden Verbrennungsproducte gehen in den Schornstein.

(Chateau<sup>1)</sup>) beschreibt den zu Arcueil angewendeten Apparat zur Deodorisation der bei der Ammoniumsulfatfabrikation entweichenden Gase. Diese werden mittelst eines Ventilators durch einen 5 m hohen Kofsthurm gesaugt,

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 36, 195.

in welchem eine Mischung von Eisenoxyd und Gyps vertheilt ist; über diese fließt beständig eine Lösung von Eisenvitriol. Hier werden Ammoniak und Kohlensäure zurückgehalten. Aus dem Ventilator austretend streichen die Gase über eine dünne Schicht Campher (sic) und dann in einen von M. Perret construirten Verbrennungssofen. Die Roststäbe desselben sind nur 1 mm von einander entfernt und dabei so hoch, daß man sie mit ihrem tiefsten Theile in ein Wassergefäß tauchen lassen kann, wodurch sie abgekühlt werden und ihre Form stets erhalten bleibt. Das Gas tritt in dem engen Raume zwischen dem Wassergefäße und dem Roste ein. Auf diesem brennt Anthracitpulver, welches zum Theil durch den Gasstrom fortgerissen wird, aber doch vollständig verbrennt, weil das Gas durch Zickzackcanäle aus feuerfesten Fliesen streichen muß, die bald auf Weißgluth kommen. Bei dieser hohen Temperatur verbrennen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Cyanverbindungen und alle riechenden oder gefährlichen Gase ganz vollkommen, indem man hierfür wieder etwas Luft durch besondere Oeffnungen eintreten läßt. Die starke, hierbei entwickelte Hitze wird zur Feuerung eines Dampfkessels benutzt. Der Apparat steht in regelmäßigem Betriebe und soll sehr gute Resultate ergeben. (Die schweflige Säure wird auch hier nicht unschädlich gemacht!)

Es ist aber nicht zu übersehen, daß die aus dem Schornsteine entweichende schweflige Säure gleichfalls Schädigungen hervorrufen kann. Die Belästigung dadurch ist jedenfalls weit geringer als die, welche der unverbrannte Schwefelwasserstoff hervorbringen würde, kann aber doch zu Klagen Anlaß geben. Außerdem kann es vorkommen, daß die Verbrennung unvollkommen ist und noch unveränderter Schwefelwasserstoff mit entweicht.

Dies kann vermieden werden, wenn man entweder den Schwefelwasserstoff auf passendem Wege zur Absorption bringt, oder aber ihn verbrennt und die schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Letzteres Verfahren ist seit vielen Jahren in praktischer Ausübung, zuerst in Illingworth's Fabrik zu Frizinghall bei Bradford, dann bei Spence in Birmingham. Anfangs wurde bei diesem Verfahren kein ökonomischer Erfolg erzielt und es verbreitete sich sehr langsam, später aber in England sehr weit, wie wir später sehen werden. Das vorher sorgfältig getrocknete Gas wird in einer Kammer aus feuerfesten Ziegeln, 3,6 m lang, 0,9 m tief, 1,35 m weit, verbrannt, an deren einem Ende es durch ein Rohr eintritt, während Luft durch eine kleine Oeffnung daneben zugelassen wird. Die Verbrennungsproducte müssen durch mehrere mit Löchern durchbrochene, quer durch die Kammern gehende Mauern hindurchstreichen, um die Gase zu mischen und die Verbrennung vollkommen zu machen. Sie spielen dann um die gewöhnlichen Salpetersäure-Entwickelungschalen und die Mischung von  $\text{SO}_2$ , Wasserdampf, salpetrigen Dämpfen,  $\text{CO}_2$ , Stickstoff, überschüssiger Luft zc. wird in gewöhnliche Schwefelsäurekammern geführt. Wenn die Verbrennungskammer einmal gehörig heiß ist, so bleibt das Gas stets entzündet und die Verbrennung geht ganz nach Wunsch vor sich; bei Unterbrechung der Arbeit, z. B. am Sonntag, hält man die Kammer durch ein kleines, auf einem Roste gerade unter der Gaseinströmung brennendes Rostfeuer warm.



Dieses Verfahren beseitigt jedenfalls alle schädlichen Gase vollkommen; aber die Anwesenheit von Kohlensäure u. in den Gasen schadet der Schwefelsäurebildung sehr und es steht dahin, ob unter gewöhnlichen Umständen dabei viel Profit bleibt. Doch muß man sagen, daß das Verfahren seine Schuldigkeit thut, wenn es die völlige Beseitigung der schädlichen Gase auch ohne Extrageinn bewerkstelligt.

Vortheilhafter als die Umwandlung in Schwefelsäure sollte die Darstellung von Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff sein. Dieser Gegenstand kann hier nicht mit Ausführlichkeit beschrieben werden, um so weniger, als diese Behandlung sich für die bei der Ammonsulfatfabrication entweichenden, sehr unreinen Gase lange nicht so gut wie für diejenigen eignet, die aus dem Leblanc-Sodastandarde erhalten werden können. Wir verweisen daher auf die ausführliche Behandlung der einschlägigen Verfahren in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. II, S. 771 ff. und beschränken uns hier im Wesentlichen auf Angaben über das, was für unseren speciellen Zweck von Bedeutung ist.

Es ist oft vorgeschlagen worden, aus dem  $H_2S$  freien Schwefel dadurch zu gewinnen, daß man ihn mit  $SO_2$  zusammenbringt, welche am einfachsten durch Verbrennung eines Theiles des  $H_2S$  selbst gewonnen wird; die Reaction ist:  $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$ . Diese Reaction ist aber keineswegs so einfach wie sie aussieht, und auch die seiner Zeit (1878) mit großen Hoffnungen begrüßte Lösung der Aufgabe durch das Verfahren von Schaffner und Helbig (Lunge, a. a. D., S. 743 und 773) hat sich im Großen nicht bewährt. Jedenfalls ist keines der darauf gegründeten Verfahren in der Ammonsulfatfabrication heimisch geworden.

Besser steht es mit dem Verfahren von E. F. Claus, das sogar ursprünglich gerade für den vorliegenden Zweck erfunden worden ist, aber seine gründliche Durcharbeitung und große Verbreitung auf dem Gebiete der Sodaindustrie gefunden hat. Die einzelnen Patente von 1882 (Nr. 3606) und 1883 (Nr. 5070, 5958, 5959, 5960), sowie das D. R.-P. Nr. 28758 geben eine Beschreibung des Verfahrens, die aber natürlich keine gute Idee von der Gestalt geben, welche es in der Praxis, namentlich auch durch die Bemühungen der Gebrüder Chance in Olbury, gewonnen hat und worüber man bei Lunge, a. a. D., S. 775 ff. alles bisher bekannt Gewordene findet. Hier sei Folgendes erwähnt.

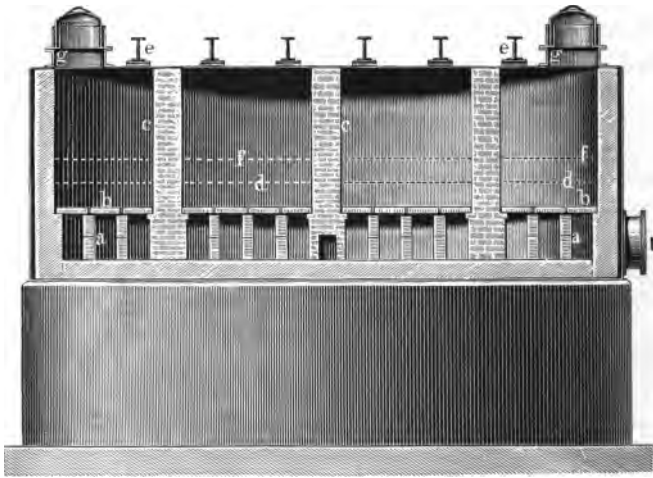
Es war schon lange vor Claus versucht worden, den Schwefelwasserstoff in der Art zu behandeln, daß man ihn mit nur so viel Luft verbrennt, um den Wasserstoff in Wasser überzuführen, den Schwefel aber als solchen in Freiheit zu setzen:  $H_2S + O = H_2O + S$ .

Dies geht aber nicht so einfach; das Gemenge von  $H_2S$  mit der gerade für obige Reaction ausreichenden Menge von Luft brennt nur sehr schwierig und eine große Menge unverbrannter  $H_2S$  entweicht mit den Schwefeldämpfen. Claus fand, daß der erstere Uebelstand sich vollständig, der zweite zum großen Theile heben läßt, wenn man eine Contactsubstanz anwendet, als welche von allen von ihm (und Anderen) versuchten nur eine als die gleichzeitig wirksamste und billigste

erfunden worden ist, nämlich glühendes Eisenoxyd in Form von Schwefelkies-Abbränden aus der Schwefelsäurefabrikation. Man verwendet dieses in einem Apparate, welcher den Namen „Claus-Ofen“ (Claus kiln) führt, und der in der in den Sodafabriken üblichen Gestalt in Fig. 74 gezeigt ist <sup>1)</sup>.

Es ist ein cylindrischer Schachtofen, bestehend aus einem eisernen Mantel mit 225 mm starkem, feuerfestem Futter, 2,7 bis 3 m hoch und 7,5 bis 9 m im Durchmesser. Die aus mehreren Stücken zusammengesetzte Decke wird von oben durch H-Balken *ee* und von innen durch Mauerpfeiler *cc* getragen. *gg* sind (übrigens unnötig) Explosionsventile. 0,6 m über dem Boden befindet sich ein Krost aus Thonfliesen *bb*, getragen durch Thonblöcke *aa*. Darauf liegt zunächst eine 0,3 m hohe Schicht *dd* aus Ziegelbrocken, darüber eine

Fig. 74.



0,3 m hohe Schicht *ff* von Raseneisenstein in Stücken von etwa 25 mm Durchmesser. Das Gasgemenge tritt durch ein (in der Zeichnung nicht sichtbares) Rohr oben ein und unten bei *h* aus. Hier ist durch das heiße Eisenoxyd das Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft in Wasserdampf, Schwefeldampf und Stickstoff übergegangen. In einer auf den Claus-Ofen folgenden Vorrichtung verdichtet sich ein Theil des Schwefels in flüssiger Form; der übrige, nebst dem Wasserdampf, tritt in eine gemauerte Kammer ein, wo er sich als Schwefelblumen niederschlägt. Das von hier entweichende Gas wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, wobei noch viel Schwefel und zugleich  $\text{SO}_2$  in wässriger Lösung condensirt wird; das auch jetzt noch vorhandene  $\text{H}_2\text{S}$  wird schließlich durch einen Eisenoxydreiniger zurückgehalten.

Ein Claus-Ofen von 7,5 m Durchmesser liefert in sechs Wochentagen

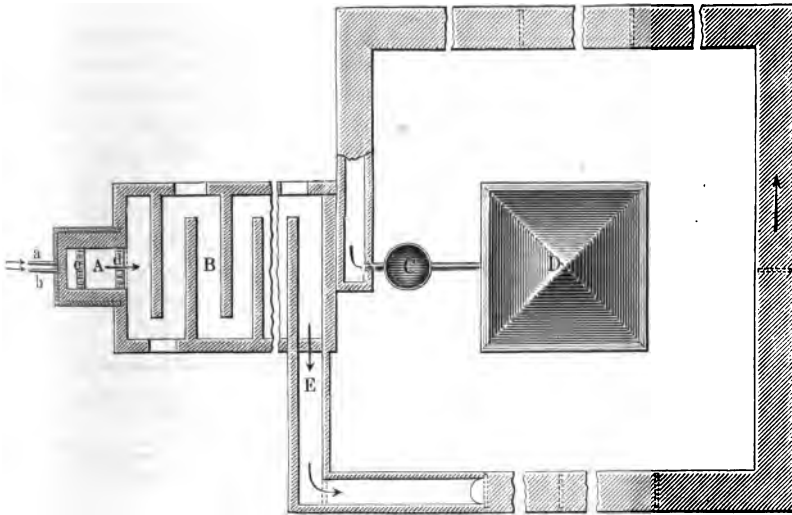
<sup>1)</sup> Diese Figur ist aus Lunge's Sodaindustrie II, S. 776 entnommen, wo außerdem eine Zeichnung des ganzen dazu gehörigen Complexes von Condensationsapparaten gegeben ist.

15 bis 20 Tonnen Schwefel. Wenn die Temperatur im Austrittsrohre  $h$  etwa  $236^{\circ}$  beträgt, geht der Proceß am günstigsten vor sich. Immerhin erhält man doch in der Praxis nur 85 Proc. des Gesamtschwefels als solchen, und zwar hat man es in der Hand, mehr Blockschwefel oder Schwefelblumen darzustellen. Freilich gelingt eine Ausbeute wie die obige nur bei sorgfältiger Regulirung des Gasgemisches, wie es zwar in Sodafabriken, aber sicher nicht bei der Fabrication von Ammoniumsulfat erzielt werden kann.

Als Beispiel für die Einrichtung des Claus-Verfahrens in Gasfabriken diene Folgendes.

In der Gasfabrik zu Leicester besteht ein Claus-Apparat<sup>1)</sup>, welcher für eine Wochenproduction von 35 bis 40 Tonnen schwefelsaurem Ammoniak dient. Letzteres wird mit einem continuirlich wirkenden (anscheinend einem Feld-

Fig. 75.



mann'schen) Apparate fabricirt, und die getrockneten Saturasationsgase (deren Wärme, wie wir später sehen werden, zur Vorwärmung von frischem Gaswasser dient) werden in einem 15 cm weiten Rohre  $a$  (Fig. 75) in den Verbrennungssofen  $A$  eingeführt. Dieser besteht aus einem gemauerten Schachte mit eisernem Mantel; das Mauerwerk ist 0,46 m stark, die Weite des Schachtes innen 0,91 m, seine Länge von vorn nach hinten (d. h. vom Inneren des Futters bis zur Oeffnung der Condensationskammer) 1,52 m. Sein Inneres ist durch zwei gelochte senkrechte Scheidewauern von 0,23 m Stärke,  $cd$ , getheilt, welche vorn einen Raum von 0,38 m in der Länge lassen, in dem sich das Gas mit der durch ein 50 mm weites Rohr  $b$  zutretenden Luft mischen kann; sie lassen zwischen sich eine Kammer von  $0,91 \times 0,91$  m Grundfläche

<sup>1)</sup> Twenty third Report on the Alkali etc. Acts. By the Chief Inspector, p. 81 ff.

(die Höhe ist nicht angegeben), welche die Contactsubstanz enthält. Letztere besteht aus etwas manganhaltigem Eisenoxyd, in Kugeln von 25 bis 30 mm Durchmesser. Das hier entstehende Gemenge von Schwefeldampf, Wasserdampf und Gasen tritt zunächst in die Condensationskammer *B*, welche eine Breite von 3,65 m und eine Länge von 9,75 m hat; eine Anzahl von 0,23 m starken Scheidewänden zwingt den Gasstrom, hin und her zu streichen, und schon hier den größten Theil des Schwefels und Wassers abzugeben. Von hier gehen die Gase in einen 0,76 m weiten Canal *E*, welcher im Ganzen 53 m lang, aber in einem fast quadratischen Zuge geführt ist, so daß in seinem Inneren der Wascher *C* und der Reiniger *D* Platz finden. In dem Canale *E* befinden sich sieben Scheidewände, welche bis 0,31 m vom Boden derselben herabreichen, und zur besseren Condensation dienen sollen. Der Gaswascher *C* ist 1,22 m weit und 7,31 m hoch; er ist mit Kalkstein gefüllt, mit Wasser berieselt, und dient zum Zurückhalten der schwefligen Säure, während der Schwefelwasserstoff schließlich in dem, mit der freien Luft communicirenden Eisenoxydreiniger *D* beseitigt wird. Letzterer ist 3,9 m im Quadrat; auf seinem unteren Roste befindet sich eine Schicht Koks zur Zurückhaltung der letzten Feuchtigkeit, und auf dem oberen Roste eine 1,07 m tiefe Schicht Eisenhydroxyd.

Wie man sieht, ist hier eine nicht unbedeutende Einrichtung zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs vorhanden, welche functioniren muß, auch wenn der Verbrennungssofen *C* theilweise oder ganz versagen sollte. Daß diese Vorrichtung keineswegs überflüssig ist, erhellt aus dem englischen amtlichen Inspectionsberichte <sup>1)</sup>, wonach in einer anderen, mit Claus' Apparat, aber nicht mit den Vorrichtungen *C* und *D* versehenen Fabrik folgende Acidität der entweichenden Gase beobachtet wurde <sup>2)</sup>:

Datum		Grains SO <sub>2</sub> pro Cubiffuß	Schwefelwasserstoff
1886.	Januar 26.	12,2	deutliche Reaction auf Reagenspapier
	Februar 17.	0,45	schwache " " "
	März 17.	11,52	deutliche " " "
	" 18.	2,05	schwache " " "
	April 14.	6,0	deutliche " " "
	Mai 26.	7,75	" " " "
	August 19.	7,30	schwache " " "
	September 22.	3,55	deutliche " " "
	October 19.	0,20	starke " " "
	November 3.	3,70	deutliche " " "
	December 1.	1,20	" " " "
Durchschnitt		5,08	

<sup>1)</sup> Twenty third Report etc., p. 71. — <sup>2)</sup> Die, natürlich wesentlich von SO<sub>2</sub> herrührende Acidität ist, nach dem englischen Brauche, als SO<sub>2</sub> berechnet und in Grains pro Cubiffuß angegeben. 1 Grain pro Cubiffuß = 2,3 g pro Cubimeter.

Mithin steigen und fallen merkwürdiger Weise die Gehalte an  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  häufig zu gleicher Zeit; zuweilen sank bei Verminderung der Geschwindigkeit der Luftpumpe das Entweichen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zu gleicher Zeit. Am 20. October stellte es sich heraus, daß die Füllung der Verbrennungskammer inactiv geworden war und entfernt werden mußte; das Material war größtentheils in Ferro- und Ferrisulfat übergegangen. Alles dies beweist die Nothwendigkeit der Einführung von Sicherheitsapparaten (C und D in Fig 75).

Statt den Schwefelwasserstoff zu verbrennen, wird derselbe, namentlich in kleineren Fabriken, zuweilen (in England sehr häufig) in einem mit Kalk oder Eisenoxyd beschickten Reinigungskasten absorbiert. Auch hierfür muß man die condensirbaren Dämpfe durch Abkühlung entfernen; die getrockneten Gase gehen dann in die Reiniger, welche den in den Gasfabriken üblichen, in

Fig. 76.

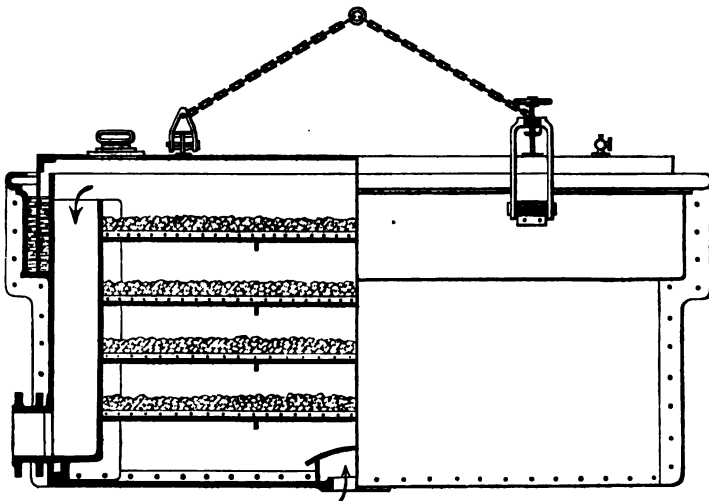


Fig. 76 versinnlichtet, durchaus gleich construirt sind. Es sind gußeiserne Kästen mit einem Wasserverschlusse zum Eintauchen des Deckelrandes. Die Gase treten unten ein und gehen durch die, meist hölzernen, Forden hindurch, auf denen das Reinigungsmaterial in einer Dicke von 75 bis 100 mm ausgebreitet ist. Das gereinigte Gas wird oben durch ein Rohr abgeführt. Gewöhnlich sind mehrere solche Kästen in der Art mit einander combinirt, daß man sie in regelmäßiger Aufeinanderfolge arbeiten lassen kann, also die am längsten thätigen Kästen das frische Gas, und der mit frischem Material *z.* beschickte das letzte Gas gerade vor dem Entweichen in die Atmosphäre empfängt. Man macht diese Kästen meist 3 bis 6 m im Quadrat und 0,6 bis 1,2 m hoch; zuweilen baut man sie auch aus Ziegeln oder selbst aus Holz, aber das letztere ist nicht gut, da sie dann nicht gut dicht zu halten sind. Auch kann die Fisse das Holz beschädigen, und es ist deshalb auch vorzuziehen, die Forden lieber aus gelochtem Eisenblech oder Drahtnetz statt aus Holz zu machen.

Als Absorptionsmaterial dient zuweilen Kalk, aber dies ist durchaus nicht rationell. Der Kalk geht dabei verloren und der Abfallkalk (Gaskalk) ist selbst wieder ein Gegenstand großer Belästigung und häufiger Klagen. Weit vorzuziehen ist das in fast allen Gasfabriken angewendete Eisenoxydhydrat, gewöhnlich mit Sägespänen gemischt, oder die ähnliche, von Friedrich Lux in Ludwigshafen patentirte, noch wirksamere Masse. Man kann diese Massen, wenn sie ihre Wirksamkeit eingebüßt haben, durch einfaches Aussetzen an der Luft regeneriren, wobei das Schwefeleisen in eine Mischung von Eisenhydroxyd und freiem Schwefel übergeht; wenn der Schwefel sich soweit angehäuft hat, daß die gebrauchte Masse nicht mehr zur Absorption von  $H_2S$  dienen kann, so bildet sie ein werthvolles Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation, so daß ihr Schwefel nützlich verwerthet wird.

Zuweilen wendet man einen Ventilator oder Injector an, um das Gas durch die Reiniger durchzutreiben. Auch verbindet man wohl dieselben zu einem ähnlichen Zwecke mit einem Saugkamin; doch hat dies den Nachtheil, daß bei etwaigem Versagen der Reinigung lange Zeit vergehen kann, ehe man den Fehler gewahr wird, während bei offenen Reinigern ein Entweichen von Schwefelwasserstoff sich sofort fühlbar macht.

Ein bei den Eisenoxydreinigern zuweilen auftretender Uebelstand ist der, daß bei der Wiederauffrischung der Masse durch Oxydation das Schwefeleisen zum Theil in Eisensulfat, statt in Hydroxyd und freiem Schwefel, übergeht. Wenn dies eingetreten ist, so wird man genügend Kalk zumischen müssen, um das Eisensulfat zu zerlegen.

Für große Ammoniakwerke ist der durch die Reiniger beanspruchte Raum, und noch mehr die ziemlich große, mit der Erneuerung der Reinigungsmasse verbundene Arbeit, ein ernstlicher Uebelstand, und eignet sich daher dieses Verfahren mehr für nur kleine Werke mit nicht über 300 Tonnen Jahresproduction, bei denen es seinem Zwecke ganz genügend zu entsprechn scheint. Man findet in England Reiniger von 1 bis 6 m im Quadrat und 1 bis 2 m Höhe.

Auch für die Eisenoxydreinigung sollten die Saturationsgase erst ihres Wasserdampfes beraubt werden, weil sonst die Masse zu feucht und damit zu dicht wird und die Gase nicht durchläßt. Man verwendet dazu die oben erwähnten Vorrichtungen (S. 210). Auch kann man zur Kühlung der Gase, behufs Condensation des Wasserdampfes, diese durch einen kleinen Thurm führen, in welchen man mittelst eines Injectors einen Luftstrom in der Richtung des Gasstromes einbläst; dann wird durch die kalte Luft das Gas abgekühlt, und zugleich später in dem Reinigungskasten die Wiederbelebung des Eisensulfids durch Oxydation schon theilweise ausgeführt (vergl. S. 221 das Verfahren von Kunheim).

Bei den intermittirend wirkenden Eisenoxydreinigern muß besondere Sorgfalt auf den guten Zustand der Absperrventile gelegt werden, damit nicht schädliche Gase in die nicht im Betriebe stehenden Kästen eintreten können, namentlich, wenn in diesem Leute mit Umschaukeln der Reinigungsmasse beschäftigt sind, eine Vorsicht, die aus der Praxis der Gasfabrikation ja hinlänglich bekannt ist.

Die Wiederbelebung der Reinigungsmasse geschieht theils intermittirend durch Durchleiten von Luft abwechselnd mit dem Gas, etwa drei bis sechs Stunden wechselnd, oder continuirlich durch Einlassen von etwas Luft gleichzeitig mit dem Gase. In beiden Fällen darf man nicht zu schnell vorgehen, um eine Entzündung in Folge der starken Wärmeentwicklung zu verhüten.

Ueber die Zusammensetzung der gebrauchten Reinigungsmasse bei intermittirender (a) und bei continuirlicher Wiederbelebung (b) giebt der Alk. Rep. Nr. 32 (1895), S. 16 folgende Analyse:

Bestandtheile	a	b
Wasser . . . . .	4,65	24,90
Schwefel, löslich in Schwefelkohlenstoff, auf trodene Masse berechnet . . . . .	73,90	59,80
Schwefel als Sulfat, ausziehbar durch Wasser . . .	1,00	0,95
Schwefel als unlösliche Sulfate . . . . .	Spuren	0,40
„ als Eisenulfür . . . . .	1,20	1,85
	80,75	87,90

Eine große Menge weiterer Analysen von Reinigungsmassen wird im Alk. Rep. Nr. 33 (1896), S. 16 und 17 mitgetheilt.

Wir erwähnen noch das Verfahren von Young (E. P. Nr. 1310, 1880). Dieser führt die aus kochendem Gaswasser ohne Kalk entweichenden Dämpfe zusammen mit Luft durch eine Feuerung, wobei das Schwefelammonium zu schwefligsaurem und zum Theil schon zu schwefelsaurem Ammoniak verbrennt. Dann gelangen die Gase in einen geeigneten Condensator (jedemfalls mit Wassercondensation). Das schwefligsaure Ammoniak wird in der Lösung durch einen Strom erhitzter atmosphärischer Luft in schwefelsaures verwandelt. (Dies hat schon viel früher Laming vorgeschlagen.) Wenn (was immer der Fall ist) die zu behandelnde Flüssigkeit nicht genug flüchtige Schwefelverbindungen enthält, um alles Ammoniak in Sulfid überzuführen, so fügt man schweflige Säure zu den Destillationsproducten, bevor oder nachdem sie die Feuerung passiert haben, oder man neutralisirt die condensirte Flüssigkeit mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure. — Wie man sieht, ist dieses Verfahren ganz analog demjenigen von Abdie für Hohofengase, und leidet an der Schwierigkeit, daß bei der hohen Temperatur ein erheblicher Theil des Ammoniaks zerstört werden wird. Auch die vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs und die Condensation der Ammoniaksalze aus den hoch erhitzten Gasen wird nicht leicht sein.

Das letzterwähnte Verfahren gehört schon zu denen, welche es gar nicht zur Bildung von freiem Schwefelwasserstoff in dem Saturator kommen lassen wollen. Derselbe Zweck wird von denen verfolgt, welche dem Gaswasser vor der Destillation Substanzen zur Zurückhaltung des Schwefels, wie Kalk,

Eisenoxydhydrat oder andere Eisen- oder Manganverbindungen zusetzen. Aber diese Verfahren sind zu theuer und mühsam für die Fabrication von schwefelsaurem Ammoniat und können nur für diejenige von Salmiatgeist in Frage kommen (vergl. diese).

Es liegt auf der Hand, daß alle Verfahren zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs aus den Sättigungsgasen sich leichter bei den continuirlich wirkenden Apparaten (wie Grüneberg's, Feldmann's etc.), als bei den einfacheren, absatzweise arbeitenden durchführen lassen, weil bei den ersteren die Menge der Gase während der ganzen Arbeit fast immer gleichförmig ist, während im letzteren Falle einmal sehr wenig, dann aber wieder sehr viel Gas entweichen muß, und letzteres oft stoßweise eintreten wird; dann müssen die Reiniger oder die Verbrennungsvorrichtungen zu stark belastet werden und unvollständig functioniren.

Der Geruch beim Verdampfen der Lösungen von schwefelsaurem Ammoniat, wenn man mit verdünnter Säure operirt hat, ist schon erwähnt worden. Man hat denselben mit dem Gestank von schlecht gehaltenen Schweinefäulen verglichen, und er kann sich bis auf Entfernungen von über 200 m, beinahe so weit wie die Sättigungsgase, verbreiten. Um ihn zu verhüten, soll man durch das Sättigungsgefäß vor dem Ablassen der gesättigten Lauge 20 bis 30 Minuten lang einen Dampfstrom streichen lassen, und den abgehenden Dampf in der gewöhnlichen Weise abführen und condensiren (Dr. Ballard, a. a. D., S. 135).

Ueber die Durchführung der besprochenen Verfahren zur Beseitigung, bezw. Verwerthung des Schwefelwasserstoffs bei der Fabrication von Ammoniumsulfat berichten die englischen Fabrikinspectoren<sup>1)</sup>, daß eine große Anzahl von Fabriken, in manchen Districten ungefähr zwei Drittel, denselben zur Schwefelsäurefabrication verwenden, meist durch Einführung des Gases in Pyritbrenner, und zwar mit besserem Erfolge. Die Mehrzahl der übrigen Fabriken wendet Eisenoxydreiniger an, einige den Claus-Proceß, andere verbrennen den Schwefelwasserstoff und lassen die schweflige Säure in die Luft gehen. Vielleicht ließe sich hier, namentlich wo man Schwefelsäurefabriken nicht zur Hand hat, auch das Rößler'sche<sup>2)</sup> Verfahren zur Gewinnung von Kupfervitriol aus schwefliger Säure anwenden.

In einem der größten englischen Districte, der jährlich 39 400 Tonnen schwefelsaures Ammoniat producirt, werden [nach Alk. Rep. Nr. 30 (1893), S. 106] 60,8 Proc. der erzeugten Gase in Schwefelsäure übergeführt, 11,6 Proc. nach dem Claus'schen Verfahren auf Schwefel verarbeitet, 9,5 Proc. durch Eisenoxydreiniger entfernt (meist von kleineren Fabriken) und 18,9 Proc. einfach verbrannt und in die Luft gehen lassen. Nach einem späteren Berichte<sup>3)</sup> reinigten 2 Werke mit Kalkmilch und Eisenvitriol, 2 mit Arsen (b. h. mit arsenhaltiger Schwefelsäure zur Reinigung derselben nach dem bekannten Verfahren), 71 verbrannten den Schwefelwasserstoff und schickten

<sup>1)</sup> Alk. Rep. Nr. 28 (1891), S. 57, 66, 87 etc. — <sup>2)</sup> Siehe Lunge's Soda-industrie, 2. Aufl., I. Bd., S. 260. — <sup>3)</sup> Alk. Rep. Nr. 31 (1894), S. 15.



das Verbrennungsproduct in die Luft, 23 erzeugten daraus Schwefelsäure, 24 arbeiteten nach dem Verfahren von Claus, 276 benutzten Eisenoxydreiniger und 21 Kalkreiniger.

Die Kosten der Entfernung des Schwefelwasserstoffs werden nach demselben Berichte (S. 98) angegeben pro Tonne schwefelsaures Ammonial:

- bei Eisenoxydreinigern in sieben Fällen zu 2 sh. 6 d., 1 sh. 6 d., 3 sh. 4 d., 3 sh. 0 d., 5 sh. 5 d., 7 sh. 1 d. und 3 sh. 6 d., einschließlich Zinsen und Amortisation;
- bei dem Claus'schen Verfahren in fünf Fällen zu 0 sh. 8 d., 1 sh. 1 d., 0 sh. 11<sup>1</sup>/<sub>2</sub> d., 1 sh. 1 d., 1 sh. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> d.

Das Verfahren arbeitet mithin wesentlich billiger, ist aber nur für größere Werke geeignet. Ein Nutzen wurde in keinem Falle erzielt, doch ist es schon als ein großer Gewinn zu betrachten, die Belästigung durch den Schwefelwasserstoff los zu sein.

Stevenson<sup>1)</sup> giebt folgende Kostenberechnung für die Verwerthung des Schwefelwasserstoffs auf Schwefelsäure bei der Gaswasserverarbeitung. Im Laufe des Jahres wurden 1977 Tonnen Schwefelsäure fabricirt (in welcher Stärke?) und dafür aufgewendet:

	Werth	pro 1 Tonne Schwefelsäure
1023 Tonnen Pyrit, 40 Proc. . . . .	1023 £ 0 sh. 0 d.	0 £ 10 sh. 4,2 d.
99 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> " Salpeter . . . . .	445 " 13 " 0 "	0 " 4 " 6,1 "
342 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> " Koks . . . . .	46 " 7 " 5 "	0 " 0 " 5,6 "
Löhne . . . . .	291 " 2 " 5 "	0 " 2 " 11,3 "
Reparaturen (Durchschnitt) . . . .	602 " 1 " 8 "	0 " 6 " 1,1 "
5 Proc. Verzinsung von 6000 £ . . .	300 " 0 " 0 "	0 " 3 " 0,4 "
	<hr/>	
	2708 £ 4 sh. 6 d.	1 £ 7 sh. 4,7 d.

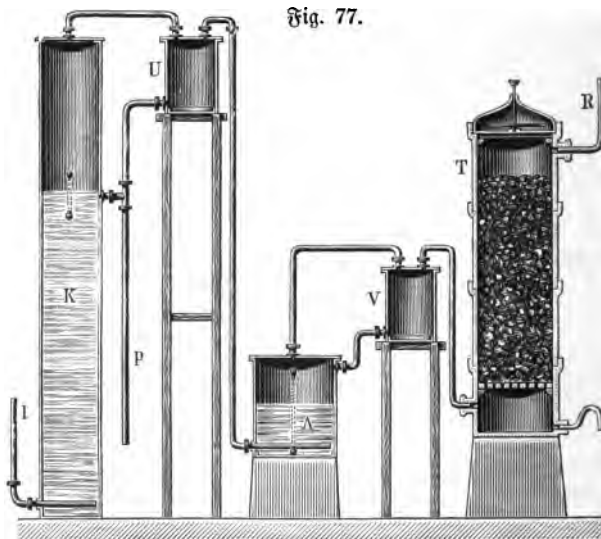
Um obige 1977 Tonnen Schwefelsäure zu gewinnen, dient außer dem Pyrit der Schwefelwasserstoff aus 32 549 Tonnen Gaswasser im Werthe von 255 Tonnen Pyrit = 255 £, wobei der im Kalte der Ammoniakblasen und dem Condenswasser der Kühler verlorene Schwefel schon abgezogen ist. Hierzu muß man noch 95 £ als Zinsen von 1500 £ rechnen, welche ein Eisenoxydreiniger gekostet hätte, so daß 330 £ oder 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Proc. Profit über die Verzinsung hinaus bleiben. (An vielen Orten liegt der Fall aber keineswegs so günstig!)

Verschiedene Vorschläge laufen darauf hinaus, den Schwefelwasserstoff schon vor der Verarbeitung des Gaswassers auf Ammonial oder dessen Salze zu gewinnen, bezw. unschädlich zu machen. Ob dieselben heute noch Anwendung finden, ist uns nicht bekannt; sie sollen indessen hier doch kurz besprochen werden.

Ein Verfahren von Kunheim & Co. (D. R.-P. Nr. 26 422) zielt darauf ab, den Schwefel vollkommen nutzbar zu machen. Man läßt auf das

<sup>1)</sup> Gas World 1895, p. 705 durch Chem.-Ztg. 1895, Rep., S. 192.

rohe Gaswasser im kalten Zustande einen kräftigen und möglichst zerteilten Strom atmosphärischer Luft einwirken. Hierbei findet eine Scheidung des Schwefelammoniums in Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt. Die Gase mit dem Ueberschuß an Luft werden durch fein zerteiltes Eisenoxydhydrat geleitet und dabei der Schwefelwasserstoff absorbiert. Man kann natürliches oder künstliches Drydhydrat, auch von anderen Metallen, anwenden. Das Drydhydrat wird zu diesem Zwecke in einem verdünnten Brei von Erdalkalien suspendiert. Das in den Kessel *K* (Fig. 77) durch die Pumpleitung *p* eingeführte Gaswasser wird durch die von einer Luftpumpe oder einem Injector durch das Rohr *l* eingetriebene Luft in heftig wallende Bewegung versetzt. Dabei wird hauptsächlich  $H_2S$  mit fortgerissen, während das meiste  $NH_3$  zurückbleibt. Das mitgerissene Gaswasser bleibt in dem Gefäß *U* und fließt



ununterbrochen wieder in den Kessel zurück, während  $H_2S$ , überschüssige Luft und etwas  $NH_3$  durch ein durchlöcheretes Rohr in das mit dem Brei von Eisenoxyd und Erdalkali etwa zur Hälfte gefüllte Gefäß *A* geleitet werden. Hier wird der  $H_2S$  absorbiert, und das gebildete  $FeS$  zugleich wieder zu  $Fe_2(OH)_6$  und  $S$  regeneriert. Die überschüssige Luft und das Ammoniakgas gehen durch ein Ueberspritzgefäß *V*, aus welchem das mitgerissene Eisenoxyd wieder nach *A* zurückgelangt. Von da gehen Luft und Ammoniakgas durch den mit Koks gefüllten Thonthurm *T*, welcher zur Absorption des Ammoniaks mit Schwefelsäure beriefelt wird. Die Luft entweicht durch *R*. Das so vom Schwefel befreite Gaswasser in *K* wird dann wie gewöhnlich durch Kochen mit Kalk von Ammoniak befreit. Dieses Verfahren der Absorption von Schwefelwasserstoff mit gleichzeitiger Regenerierung des Schwefeleisens zu Schwefel und Eisenoxydhydrat kann auch auf jeden Schwefelwasserstoff anderen Ursprunges Anwendung finden.

Die Absorption von  $H_2S$  hat Lunge durch eine in Wasser suspendirte Mischung von Eisen- oder Manganhydroxyd und Kalk schon in seinem englischen Patente (Nr. 1108) von 1866 beschrieben. Weldon hat in seinem Patente vom 18. August 1871 und wiederum in 1876 hierzu die Regeneration durch Luft in der Flüssigkeit selbst gefügt. Die gleichzeitige Durchleitung von Luft und Schwefelwasserstoff durch die Mischung von Eisenhydroxyd und Kalk ganz zu dem oben beschriebenen Zwecke hatte Lunge damals schon längst im halbgroßen Maßstabe ausgeführt, aber nichts darüber veröffentlicht.

Hierher gehört auch folgendes Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Gasreinigungsmasse und Gaswasser, von C. F. Wolfrum (D. R.-P. Nr. 40215). Man entschwefelt das Gaswasser, indem man auf 50 bis 60 Thle. desselben 1 Thl. der folgenden Lösung zusetzt. Man suspendirt 1 Thl. gebrauchte Gasreinigungsmasse in 2 bis 3 Thln. Wasser und setzt dazu  $\frac{1}{2}$  bis 1 Thl. Schwefelsäure oder 1 bis 2 Thle. Salzsäure. In je 50 Thln. hiervon löst man 5 bis 6 Thle. Eisenoder, und hat nun eine Lösung von basischem Eisenoxydsalz. — Aus der Gasreinigungsmasse wird durch das Ausziehen mit der verdünnten Säure das Rhodanammonium entfernt, und kommt dann zu dem im Ammoniakwasser enthaltenen. Zu gleicher Zeit wird das Ferrocyanammonium der Reinigungsmasse in unlösliche Ferrocyanwasserstoffsäure umgewandelt, während schwefelsaures Ammoniat in Lösung geht. Der grünlich-blaue, mit Wasser völlig ausgewaschene Rückstand hinterläßt, nachdem man ihn behufs Gewinnung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff extrahirt hat, ein Gemisch von Ferrocyanwasserstoffsäure und Berlinerblau, aus dem man 35 bis 40 Proc. Berlinerblau extrahiren kann. Die Gasreinigungsmasse wird also durch das Verfahren nicht entwerthet, sondern das Ferrocyan vielmehr in besser verwerthbare Form gebracht. — Die Lösung von basischem Eisenoxydsalz wird, wie oben erwähnt, dem rohen Gaswasser zugesetzt, und dadurch dessen Schwefelammonium zersetzt. Der entstehende Niederschlag enthält (vermuthlich nach Oxydation an der Luft) etwa 30 Proc. durch Schwefelkohlenstoff extrahirbaren Schwefel. Die rückständige Masse enthält etwa 40 Proc. Eisen in Form von basischem Ferrisulfat und Berlinerblau, und kann dem zur Reinigung des Gases dienenden Eisenoder wieder zugesetzt werden. — Das entschwefelte Ammoniakwasser wird destillirt, bis ein Fünftel übergegangen ist, in welchem sich nahezu alles kohlensaure Ammoniak findet, das auf reines Sulfat oder Ammoniakflüssigkeit verarbeitet wird. Die rückständigen vier Fünftel bringt man zweckmäßig wieder auf die Gaswäscher, bis sich die Gewinnung von Ammoniumsulfat und Rhodanammonium daraus lohnt.

H. Blochmann<sup>1)</sup> will die Beseitigung der Sulfide und des Rhodans schon beim Reinigen des Rohgases vornehmen, indem er erstere durch Eisenchlorid oder Eisensulfat bindet und letzteres nach dem Neutralisiren des Ammoniakwassers mit Chlor, Chlorkalk oder einem anderen unterchlorigsauren Salze zerstört. Das so behandelte Gaswasser gelangt immer wieder in den Scrubber

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 73560; Ver. d. deutsch. chem. Ges. 1894, Ref., S. 431.

zurück, bis es genügend concentrirt ist, um nach der Reinigung zur Krystallisation eingedampft zu werden.

Im Anschlusse an die Gewinnung des schwefelsauren Ammoniaks aus Gaswasser mögen folgende, theilweise recht eigenthümliche Vorschläge hier Platz finden. L. P. Fogarty<sup>1)</sup> will Ammoniumsulfat aus kohlensaurem Ammoniak herstellen, das er durch Verbrennung von alkalisirter Kohle in einer Atmosphäre aus Luft, Dampf und Stickstoff erzeugt und durch Gyps, der sich mit Sägemehl gemischt auf Horsten befindet, absorbiren läßt. Das entstehende Ammoniumsulfat will er durch Auslaugen aus der Masse gewinnen.

M. H. de Kouslan<sup>2)</sup> verwendet zur Gewinnung von Ammoniak aus rohem Leuchtgas eine Gasreinigungsmasse, bestehend aus einem Gemenge von flüssigem Calciumoxydchlorid oder Chlorcalcium-Magnesia (gewonnen aus den Mutterlaugen der Salinen), gelöschtem Kalk und Koks. Das Ammoniak condensirt sich mechanisch als Carbonat und wird durch Erhitzen der gebrauchten Reinigungsmasse bis zur Rothgluth ausgetrieben. Zur Condensation leitet man die Dämpfe entweder in Schwefelsäure oder einen Kühlapparat.

Direct aus Gastheer will S. H. Eastman<sup>3)</sup> schwefelsaures Ammoniak neben Phenolen und Anstrichmassen gewinnen, indem er den auf 37,7° (!) erwärmten Theer mit Gyps und Wasser in solchen Mengen innig mischt, daß kein Ammoniak mehr entweicht. Das Gemisch scheidet sich in einen Niederschlag, eine wässerige Lösung und gereinigten Theer. Die wässerige Lösung liefert beim Eindampfen Ammoniumsulfat, während der gereinigte Theer, sowie der Niederschlag weiter verarbeitet werden.

Auf demselben Niveau steht das Patent von F. H. Davis<sup>4)</sup>, welcher statt des Gypses eine Lösung von Kupfer- oder Zinksulfat zur Reinigung des Rohtheers verwendet, aus der wässerigen Lösung schwefelsaures Ammoniak gewinnt, den (im Theer zertheilt!) Niederschlag von Kupfer- oder Zinksulfid durch Schwefelsäure wieder in Sulfate überführt und den gereinigten Theer als Anstrichmasse für Schiffsböden verwendet.

W. H. Deaf<sup>5)</sup> befreit das Gaswasser durch Behandeln mit Eisenoxyd von Schwefelwasserstoff und leitet gleichzeitig mit den Ammoniakdämpfen schweflige Säure in ein Gefäß mit Wasser, in welchem Sulfid und Bisulfid auskrystallisiren, ohne daß Eindampfen erforderlich wäre. Das Salz soll als Dünger wirksamer sein, als das Sulfat. Durch längeres Lagern an der Luft kann es unter Wärmeentwicklung vollständig in Ammoniumsulfat übergeführt werden.

Aus dem im rohen Leuchtgase enthaltenen Cyanammonium gewinnt Hornig<sup>6)</sup> neben Ferrocyanverbindungen schwefelsaures Ammoniak, indem er dem zur Reinigung bestimmten Eisenoxydhydrat Ferro- oder Ferrisulfat, oder verdünnte Schwefelsäure, oder auch Braunsstein zusetzt. Bei Gegenwart von

<sup>1)</sup> E. P. Nr. 13747, 1887. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 46135. — <sup>3)</sup> E. P. Nr. 10192, 1888. — <sup>4)</sup> E. P. Nr. 10976, 1890; Chem.-Ztg. 1892, S. 48. — <sup>5)</sup> E. P. Nr. 17050, 1887; Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 614. — <sup>6)</sup> Oesterr.-Ung. Priv. v. 5. Dec. 1891; Chem.-Ztg. 1892, S. 285; Chem. Ind. 1893, S. 340.

Eisensalzen vollzieht sich die Umkehrung des Cyanammoniums; in gleicher Richtung wirkt ein Zusatz von Braunstein durch langsame Oxydation der beim Reinigungsproceß entstandenen Schwefelverbindungen des Eisens.

### Schwefelsaures Ammoniak des Handels.

Eigenschaften des reinen Salzes S. 110.

Das künstliche Salz, wenn es mit arsen- und eisenfreier Schwefelsäure und durch Destillation von Ammoniak in die Säure dargestellt ist, sollte von weißer Farbe oder wenigstens hellgrau sein. Doch kommt auch hier schon graues und braunes Salz vor, und dies ist ganz gewöhnlich der Fall bei solchem, welches durch directe Sättigung des Gaswassers mit Schwefelsäure dargestellt wurde. Wir haben oben (S. 199 u. 203) gesehen, wie man durch ein passendes Verfahren bei der Sättigung die braune oder schwarze Färbung vermeiden kann. Das in den vervollkommenen Apparaten von Grüneberg, Feldmann und Anderen gewonnene Sulfat ist an sich weniger zur Färbung geneigt, weil die theerigen Substanzen meist bei der Dephlegmation condensirt werden. Selbst dann kann noch eine gelbe Färbung (von allmählig sich ansammelnden Eisensalzen) eintreten, wenn man nicht von Zeit zu Zeit den Sättigungsbehälter gründlich reinigt. Gelbe Färbung deutet sonst auf Schwefelarsen hin, was man früher nur durch Anwendung von möglichst arsenfreier Schwefelsäure vermeiden konnte, weshalb die Engländer meist Säure aus Kohlschwefel anwenden. Aber in Deutschland, wo man ausschließlich Säure aus Schwefelkies anwendet, ist trotzdem das Sulfat nicht häufig gelb, theils weil man gern Säure von reinerem Kies (deutschem) anwendet, theils weil man das Schwefelarsen während der Saturation abschöpft, zuweilen mit speciellen Kunstgriffen (S. 203). Auch bläulich, jedenfalls durch Berlinerblau, gefärbtes Ammoniumsulfat ist beobachtet worden (Chem.-Ztg. 1886, Rep. S. 282); bei Vermeidung von eisernen Leitungsrohren tritt dies nicht auf. Zuweilen ist es durch Schwefelblei schwarzlich gefärbt.

Das von den Saturatoren kommende Sulfat wird oft nur abtropfen lassen und feucht verkauft, ist aber dann oft sehr merklich sauer. Man kann dies vermeiden durch Waschen mit wenig Wasser auf der Abtropfbühne, noch leichter durch Ausschleudern in einer ausgebleiten Centrifuge, in der man auch waschen kann. Vergl. S. 185.

Das Trocknen des Salzes, wenn dies nöthig ist, besorgt man in durch irgend welche Abhitz oder Abdampf von den Maschinen geheizten Trockenstuben, oder auf offenen Bühnen oder Platten mit Heizung von unten. Vgl. S. 183.

Schwefelsaures Ammoniak wird stets nach seinem Gehalte an Stickstoff oder an Ammoniak verkauft. Das chemisch reine Salz hat 21,21 Proc. N oder 25,75 Proc.  $\text{NH}_3$ ; das künstliche kommt manchmal auf 25 Proc.  $\text{NH}_3$ . Die Analysemethoden werden später beschrieben werden. Hier mag nur angeführt werden, daß nach van Eynhoven<sup>1)</sup> zur technischen Bestimmung des Stickstoffgehaltes desselben die Feststellung seines Wassergehaltes genügen soll,

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1888, S. 906; Wagner-Fischer's Jahresber. 1888, S. 412.

da das im Handel vorkommende Salz in trockenem Zustande den theoretischen Stickstoffgehalt besitze.

Der gewöhnlich im englischen Handel stipulirte Gehalt des schwefelsauren Ammoniak's ist 23 Proc. Ammoniak. Da aber die Fabrikanten fanden, daß sie leicht bis zu 25 $\frac{1}{2}$  Proc.  $\text{NH}_3$  kommen konnten, so stimmten sie diesen Gehalt durch Zusatz von Kochsalz oder Glauber'salz auf 23 Proc. herab, was jedoch manche Käufer in den Kaufcontracten ausdrücklich verbieten (Watson Smith, Privatmittheilung).

In England giebt man im Handel gewöhnlich den Gehalt des Ammoniumsulfates an Ammoniak, in Deutschland denjenigen an Stickstoff an. Folgende Tabelle wird die Umrechnung erleichtern:

Tabelle zur Vergleichung des Gehaltes an Stickstoff mit dem Gehalt an Ammoniak.

N	$\text{NH}_3$	N	$\text{NH}_3$	N	$\text{NH}_3$	N	$\text{NH}_3$
0,1	0,12	0,9	1,09	8	9,71	16	19,43
0,2	0,24	1	1,21	9	10,93	17	20,64
0,3	0,36	2	2,43	10	12,14	18	21,85
0,4	0,49	3	3,64	11	13,35	19	23,07
0,5	0,61	4	4,86	12	14,57	20	24,29
0,6	0,73	5	6,07	13	15,78	21	25,40
0,7	0,85	6	7,29	14	17,00		
0,8	0,97	7	8,50	15	18,21		

Eine sehr unangenehme Verunreinigung des schwefelsauren Ammoniak's ist das Rhodanammonium, welches sich allerdings kaum in solchem Salze finden kann, das durch Destillation des Gaswassers mit Kalk und Absorption in Schwefelsäure erhalten wurde. Dagegen kann es in dem durch directe Sättigung von Gaswasser erhaltenen Salze vorkommen, und noch regelmäßiger findet man es in dem durch Waschen von Gasreinigungsmasse mit Wasser und Abdampfen dargestellten Salze. In diesem kommen nicht selten 25, ja zuweilen sogar 91 Proc. Rhodanammonium vor<sup>1)</sup>. Bei dem gegenwärtigen Stande der Industrie und den hohen Preisen, welche für das Rhodanammonium bezahlt werden, dürfte dies heute indessen wohl als ausgeschlossen zu betrachten sein. Da das Rhodanammonium den Pflanzen sehr schädlich ist und den Düngewerth des Ammoniak'sulfates verringert, ja dasselbe hierfür ganz unbrauchbar machen kann<sup>2)</sup>, so sollte man solche Lösungen nie direct eindampfen, sondern mit Kalk

<sup>1)</sup> C. Schumann (Wagner's Düngefabrikation, S. 79). Esilmann u. Bell, Chem. News 32, 197 u. 224. — <sup>2)</sup> Oben erwähnte, früher als notorisch betrachtete Thatsache ist von M. Märker bestritten worden (Bieder mann's Centralbl. f. Agriculturh. 1883, S. 497). Aber die Untersuchungen von C. Wagner (ibid. 1873, S. 336), C. Schumann (ibid. 1882, S. 332), C. Böhmmer (Wagner-Fischer's Jahresber. 1884, S. 324), J. König (vergl. oben S. 207) und andere erweisen doch gar zu deutlich die schädliche Einwirkung der Rhodansalze auf den Pflanzenwuchs.

destilliren; aus dem Rückstande kann man das Rhodancaleium ausziehen und auf Rhodanverbindungen verarbeiten, wenn solche Absatz finden. Die Entdeckung von Rhodanammonium in käuflichem Ammoniaksalze geschieht leicht und scharf durch die allbekannte Rothfärbung mit Eisenoxydsalz, und auch seine quantitative Bestimmung kann vermittelt dieser Reaction auf colorimetrischem Wege geschehen, besser aber gewichtsanalytisch als Kupferrhodanür (S. 95).

Weitaus der größte Theil alles schwefelsauren Ammoniaks wird zur Düngung verwendet. Namentlich für Zuckerrüben hat man dasselbe bisher durch den verhältnißmäßig meist billigeren Natronsalpeter nicht ersetzen können. Außerdem dient es wesentlich zur Darstellung der übrigen Ammoniaksalze, auch oft der Ammoniakflüssigkeit. Größere Mengen beansprucht auch die stets zunehmende Fabrication der Soda aus Kochsalz nach dem Ammoniakverfahren, welche im Jahre 1893 in Frankreich allein 2000 Tonnen Sulfat consumirte. Deutsche und englische Fabriken bedienen sich aber an Stelle des theuren Sulfates meistens des sogenannten concentrirten Ammoniakwassers, wovon in England allein im Jahre 1896<sup>1)</sup> 5395 Tonnen (auf schwefelsaures Ammoniak berechnet) für diesen Zweck verbraucht wurden. Man kann nach Angaben aus der Praxis annehmen, daß jetzt noch mindestens 2, im Durchschnitt aber wahrscheinlich über 3 kg Ammoniumsulfat auf 100 kg Ammoniakfoda verbraucht werden, so daß für die heute producirten, wenigstens 600 000 bis 700 000 Tonnen Ammoniakfoda etwa 18 000 bis 20 000 Tonnen schwefelsaures Ammoniak allein von dieser Industrie absorbiert werden. Allerdings widersprechen jenen Angaben andere, wonach man in den gut geleiteten Fabriken mit 1 Proc. Ammonsulfat auskommt (Lunge, Sodaindustrie, III. Bd., S. 109).

Ein geringer Theil der Production an schwefelsaurem Ammoniak dient zur Herstellung von Ammoniakalaun, sowie zur Vereitung eines Feuerchutzmittels zum Anstrich brennbarer Gegenstände, um diese gegen Entflammung zu sichern (Theatercoulißen zc.).

Die Production Englands und des Continentes an schwefelsaurem Ammoniak haben wir bereits an anderer Stelle (S. 49) besprochen.

Nach glaubhaften Privatnachrichten aus Nordamerika befindet sich die Ammoniakindustrie dort noch in einem verhältnißmäßig wenig entwickelten Zustande. Das Gaswasser ist meist nur schwach (sogenanntes 2-Unzenwasser, vergl. S. 89) und wird nur in den größeren Mittelpunkten der Industrie aufgearbeitet, und zwar in sehr primitiven Apparaten, nämlich einfachen Walzenkesseln. Die Gesamtproduction in Nordamerika schätzte man im Jahre 1886 auf 11 000 Tonnen schwefelsaures Ammoniak. Diese Verhältnisse, die wahrscheinlich mit der günstigeren Bodenbeschaffenheit dieses Landes und seinem großen Reichthum an natürlichen Düngemitteln (Guano, Salpeter) zusammenhängen, werden sich aber zweifelsohne mit der weiteren Entwicklung der Koksindustrie auch hier wesentlich geändert haben.

<sup>1)</sup> 32. u. 33. Bericht des Oberinspectors der chemischen Fabriken Englands, durch Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 228.

## Viertes Capitel.

### Fabrikation der technisch wichtigen Ammoniaksalze.

---

Eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Salzen des Ammoniaks spielt in der Technik eine Rolle und wird in großem Maßstabe hergestellt. Zu diesen rechnen wir nicht das schwefelsaure Ammoniak, welches hauptsächlich Verwendung als Düngemittel findet, und dessen Industrie wir bereits ausführlich besprochen haben. Außer dem Chlorammonium (Salmiak) und dem kohlenfauren Ammoniak (Hirschhornsalz), welche schon seit den ältesten Zeiten in Industrie, Gewerbe und Haushalt eine vielseitige Anwendung finden, sind es eine Reihe der Salze des Ammoniaks mit anderen Säuren, welche eine mehr oder weniger große Bedeutung erlangt haben, und die wir hier zu besprechen haben. Wir nehmen dabei Abstand von solchen Salzen, welche lediglich ein wissenschaftliches oder pharmaceutisches Interesse besitzen.

#### 1. Salmiak (Ammoniumchlorid).

Dieses Salz kam früher aus Aegypten, und dies war vom 13. bis weit in das 18. Jahrhundert hinein die einzige für Europa vorhandene Quelle von Ammoniaksalzen, abgesehen von der directen Verwendung von gefaultem Harn in der Färberei zc. In Aegypten wurde Salmiak als Nebenproduct bei der Verwerthung von getrocknetem Kameelmist als Brennmaterial gewonnen. Die Nahrung der Kameele besteht größtentheils aus sehr salzhaltigen Pflanzen, und ihr Urin enthält schon etwas fertigen Salmiak. Die Hauptmenge desselben bildet sich jedoch erst aus den stickstoffhaltigen Substanzen und Chloriden beim Verbrennen des an der Sonne getrockneten Kameelmistes. Der dabei entstehende Ruß wurde sorgfältig gesammelt und in besonderen „Fabriken“ einer Sublimation unterworfen. Eine solche Salmiakfabrik im Delta des Nils wurde im Jahre 1720 von dem Jesuiten Sicard besucht. 40 kg Ruß sollen etwa 6 kg Salmiak geliefert haben.

Auch in anderen Ländern, wo getrockneter Mist als Brennmaterial verwendet wird, hat man bisweilen versucht, Salmiak durch Mischung des Mistes



mit Kochsalz vor dem Verbrennen und Auffangen des Rußes zu gewinnen. Diese Fabrication scheint jedoch nirgends sonst große Verbreitung gewonnen zu haben, als in Indien, woher früher ziemlich große Mengen von Salmiak ausgeführt wurden<sup>1)</sup>. In Europa soll Salmiak zuerst durch die trockene Destillation von Deltuchen (ein recht verschwenderisches Verfahren!) und aus dem Steinkohlencruß gewonnen worden sein. Die erste Salmiakfabrik in Deutschland war die der Gebrüder Gravenhorst zu Braunschweig, gegründet 1759. In Schottland scheint er um 1750 fabricirt worden zu sein.

Gegenwärtig wird Salmiak auf verschiedenen Wegen dargestellt: entweder durch directe Sättigung von Gaswasser (oder ähnlichen ammoniakhaltigen Flüssigkeiten, z. B. von der Knochenkohlenfabrication, früher oft aus faulendem Harn) mit Salzsäure, oder durch Umsetzung von Ammoniumsulfat mit Kochsalz, oder durch Einleiten der Ammoniakdämpfe aus irgend einem der oben beschriebenen Apparate in Salzsäure.

Das letztere Verfahren wird weniger angewendet. Ihm steht schon der Umstand entgegen, daß metallene, selbst bleierne, Gefäße heißer Salzsäure nicht widerstehen; auch wird jedenfalls ziemlich viel Salzsäure und Salmiak mit den heißen Dämpfen fortgehen. Man arbeitet aber doch namentlich in Frankreich hier und da nach diesem Verfahren. Nationeller scheint das Verfahren einer französischen Fabrik (der Compagnie Vesage) zu sein, welche die ganz concentrirte Lösung von kohlen-saurem Ammoniak und Schwefelammonium, wie sie von einem der früher beschriebenen Colonnenapparate erhalten wird, in einem ausgebleiten und bedeckten, mit Gasableitung versehenen Gefäße mit Salzsäure zusammenbringt, in der Art, daß beide Flüssigkeiten gleichzeitig einströmen und eine möglichst neutrale (eher etwas saure) Lösung entsteht. Gegen das Ende der Operation steigt die Temperatur bedeutend und dadurch kann leicht Ammoniak mit den Dämpfen fortgerissen werden, die man natürlich in der gewöhnlichen Weise behandeln muß, um den Schwefelwasserstoff zu zerstören. Wenn das Gefäß fast voll ist, stellt man den weiteren Zufluß ein und concentrirt die Lauge durch eine Dampfschlange bis zum Krystallisationspunkte. Die Krystallisation geschieht in mit Blei ausge schlagenen Kästen und die Krystalle kommen ganz weiß heraus, wenn man von Spüljauche ausgegangen ist. Da man im Handel große Krystalle nicht gern hat, so rührt man den Inhalt der Kästen zwei- oder dreimal täglich um. Natürlich hängt die Größe der Krystalle auch sehr von der Concentration der Lösungen ab.

Wenn man Salmiaklösung in eisernen Gefäßen eindampft, wie das namentlich in England zur Ersparniß von Brennmaterial und zur Ermöglichung von directem Feuer häufig geschieht, so muß man die Flüssigkeit stets alkalisch halten, namentlich auch den während des Eindampfens durch Zersetzung von ein wenig Salmiak entstehenden Ammoniakverlust stets decken. Wenn einmal die Flüssigkeit sauer geworden ist, löst sie schnell Eisen als Eisenammoniumchlorid auf, welches auch durch Ueberschuß von Ammoniak nicht mehr zersetzt wird. Ein-

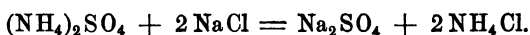
<sup>1)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der früher in Aegypten und Indien üblichen Verfahren zur Salmiakfabrication findet sich in „Chemistry as applied to the Arts and Manufactures“, London, Mackenzie, vol. I, p. 188.

dampfen in Blei ist daher zwar theurer, aber viel sicherer in Bezug auf Eisengehalt.

Metallene Hähne vermeidet man besser, und wendet statt derselben Kautschukröhren mit Quetschhähnen an.

In einigen großen englischen Fabriken wird der Salmiak noch immer durch directe Sättigung von Gaswasser mit Salzsäure unter mechanischem Umrühren dargestellt. Die entweichenden übertriebenden Gase werden durch das Dampfkeffelfeuer geführt und verbrannt. Die schwach saure Lösung läßt man abruhen, wobei der Theer sich im Verlaufe von drei oder vier Tagen abscheidet, und zwar (wegen der Verdünnung der Lösung) am Boden des Gefäßes. Zuweilen muß man die Lauge auch noch durch Leinwand filtriren. Die noch stark braun gefärbte Salmiaklösung wird in eisernen Pfannen durch directes Feuer abgedampft, während dessen aber durch ein wenig Kalk, Kreide oder Ammoniakwasser stets neutral oder schwach alkalisch gehalten. Während des Verdampfens scheiden sich noch immer theerige Oele ab, welche oben abgeschöpft werden, und ebenso, da die Flüssigkeit alkalisch gehalten wird, etwas Eisenoxyd. Die entweichenden Dämpfe sollten condensirt werden, da sie viel Gestank verbreiten. Wenn die Lösung genügend concentrirt ist, läßt man sie in cylindrische Bottiche, 2 bis 3 m Durchmesser und 0,7 m tief, zum Krystallisiren ab, was in 6 bis 10 Tagen beendigt ist. Alle sechs bis acht Stunden rührt man um, um kleine Krystalle zu erhalten, was für die Sublimation besser ist. Nach Beendigung der Krystallisation läßt man die Mutterlauge durch ein Zapfenloch im Boden abfließen, den man am besten gleich von vornherein nach dieser Seite geneigt macht.

Um Salmiak aus schwefelsaurem Ammonium zu machen, setzt man einer concentrirten Lösung desselben die äquivalente Menge Kochsalz zu, rührt gut um und dampft ein, wobei einfach gewässertes Natriumsulfat ausfällt, während Salmiak in Lösung bleibt:



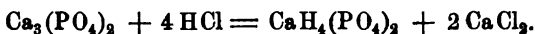
Das Natriumsulfat wird mit durchlöchernten Schaufeln ausgefogg't und auf kupfernen Platten abtropfen lassen, so daß die Lauge immer wieder in die Pfanne zurückfließt, und etwas mit Wasser abgewaschen. Wenn die Flüssigkeit von Glaubersalz größtentheils befreit ist, was man daraus ersieht, daß sie statt der groben Krystalle sich mit einer irisirenden Salzhaut bedeckt, so läßt man sie in bleiernen Gefäßen erkalten und wäscht den austkrystallisirenden Salmiak erst mit schwacher Salmiaklösung, dann mit etwas reinem Wasser.

Th. Schmidtborn<sup>1)</sup> macht Salmiak durch Umsetzung von schwefelsaurem Ammoniak und Chlorcalcium. Er benützt einen verbleiten Bottich mit Siebboden, Rührwerk und Dampfspirale, in dem 2½ Tonnen schwefelsaures Ammoniak mit Wasser, oder später mit der beim Reinigen des Kaliumsulfats erhaltenen Lauge zu einem specif. Gew. 1,142 aufgelöst werden. Man erhitzt

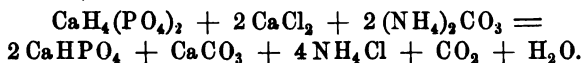
<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1886, S. 1499; Amer. Pat. Nr. 330 155.

zum Sieden und trägt unter Umrühren die genau äquivalente Menge von Chlorkalium ein, worauf man noch 10 Minuten weiter sieden und  $\frac{1}{2}$  Stunde klären und dann ablaufen läßt. Das Kaliumsulfat bleibt größtentheils als Niederschlag auf dem Siebboden, während die heiße Flüssigkeit abläuft; durch systematisches Auslaugen mit warmem Wasser kann man dem Kaliumsulfat das Ammoniaksalz bis auf  $\frac{1}{2}$  Proc. entziehen und so etwa 70 Proc. des Kaliumsulfats erhalten. Die Waschwässer werden zum Anstellen einer frischen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak verwendet. Beim Abkühlen der heißen Flüssigkeit krystallisirt mehr Kaliumsulfat aus, noch mehr durch die erste Concentration der Lauge. Bei weiterer Concentration und Abkühlung ohne Umrühren bekommt man ein Salzgemenge in zwei Schichten; die oberen  $\frac{3}{5}$  sind Chlorammonium von circa 94 Proc., verunreinigt mit 6 Proc. Kaliumsulfat, Natriumsulfat und Kochsalz, die unteren  $\frac{2}{5}$  enthalten etwa 78 Proc. Chlorammonium und 22 Proc. Kaliumsulfat. Die obere Schicht läßt sich schon durch Decken, die zweite nur durch Umkrystallisiren in Salmiak von 98 bis 99 Proc. überführen. Für letzteren Zweck hängt man das Salz in gelochten Einsätzen in siedend heiße Lauge, worin in wenigen Minuten der Salmiak aufgelöst ist, während das krystallinische Kaliumsulfat ungelöst auf dem Einsätze zurückbleibt und mit ihm herausgehoben wird. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorammonium aus, das, wie auch das Kaliumsulfat, durch Centrifugiren von Mutterlauge befreit wird; der Salmiak wird dann noch in einer geheizten Kammer getrocknet. — Als Vorzug des (in einer amerikanischen Fabrik eingeführten) Verfahrens bezeichnet der Erfinder, daß keine theilweise Rückzerlegung beim Erkalten der Lauge stattfindet, und daß das Kaliumsulfat die Kosten des Chlorkaliums mehr als deckt. (Das ist doch bei Natriumsulfat gegenüber dem Kochsalz noch mehr der Fall.)

Kuenz hat vorgeschlagen, Salmiak durch directe Destillation von Ammoniakwasser in eine saure Lösung von Calciumphosphat zu machen, wie man sie durch Auflösen von natürlichem Phosphat in Salzsäure erhält:



Die Reaction mit dem in die Lösung hineindestillirenden, oder auch als concentrirte Ammoniakflüssigkeit direct zugefügten Ammoniumcarbonat bringt einen Niederschlag von zweibaschem Calciumphosphat und Calciumcarbonat hervor, welcher ein viel werthvollerer Dünger als das natürliche Phosphat ist, während Salmiak in Lösung bleibt. Der Zweck des Verfahrens ist der, die zur Darstellung von Superphosphat und gefülltem Phosphat nöthige Säure zu ersparen, da diese Säure zur Salmiakdarstellung verbraucht wird; aber das Verfahren scheint keine praktische Anwendung gefunden zu haben. Die theoretische Gleichung würde sein:



Ein anderes von Kuenz vorgeschlagenes Verfahren beruht darauf, das rohe Gaswasser mit unreinem Eisenchlorid zu behandeln, das man aus Pyrit-

schiefeln und Kochsalz macht. Man erhält so eine Lösung von Salmiak und einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat und Ferrocyanat, gemischt mit etwas Schwefeleisen, welcher ein vorzügliches Reinigungsmittel für Leuchtgas ist. Hierbei wird das Entweichen von übelriechenden Gasen vermieden.

Ein weiteres Verfahren ist folgendes: Man setzt zu „concentrirtem Gaswasser“ (S. 120 ff.) eine Lösung von Chlorcalcium, welches ja ein werthloses Nebenproduct vieler chemischer Operationen ist, so lange noch ein Niederschlag erfolgt; vermittelt einer Filterpresse erhält man dann Kuchen von Calciumcarbonat und eine Lösung von Salmiak, welche man mit Salzsäure ansäuert, um Schwefelammonium zu zerstören. Das Calciumcarbonat reißt die meisten Verunreinigungen nieder, so daß man auf diesem Wege selbst das Ammoniakwasser von der Knochenverkohlungs u. dgl. zur Darstellung von reinem Salmiak benutzen kann.

Gentles (E. P. Nr. 2224, 1878) destillirt das Ammoniumcarbonat u. des Gaswassers in eine rohe Lösung von Chlorcalcium, welche in einem Gefäße mit Rührwert enthalten ist. Man trennt die Lösung von dem Niederschlage, säuert sie an, um etwa vorhandenes Arsen als Sulfid zu fällen und macht das klare Filtrat wieder mit Ammoniak alkalisch, um das Eisen als Oxyd zu entfernen. —

In einer großen englischen Fabrik hatte der eine von uns (Lunge) Gelegenheit, folgende Arbeitsweise zu beobachten: Gaswasser wird destillirt und das „concentrirte Gaswasser“ in einem Holzbottich mit der entsprechenden Menge Salzsäure zusammengebracht. Das entweichende Gas wird wie gewöhnlich auf Schwefelwasserstoff behandelt. Es ist nicht angängig, das Ammoniak direct in die Salzsäure hinein zu destilliren, wie man dies bei der Herstellung des Sulfats mit Schwefelsäure thut, weil in diesem Falle die Anwendung eines Holzgefäßes ausgeschlossen und der Verlust an Ammoniak zu bedeutend wäre.

Aus der bei dieser Darstellungsweise entfallenden Mutterlauge macht man dort reinen Salmiak und salpetersaures Ammoniak.

Dubosc und Henzey<sup>1)</sup> zersetzen das Schwefelammonium und kohlen-saure Ammoniak durch Zusatz einer Mischung von Chlorcalcium- und Eisen-chloridlösung in richtigem Verhältniß, wodurch Schwefeleisen und kohlen-saurer Kalk niedergeschlagen werden. Man bringt die Flüssigkeit in ein Gefäß und pumpt das von Theer befreite Gaswasser hinzu; nach tüchtigem Rühren läßt man 12 Stunden stehen und zieht die obere, etwa zwei Drittel betragende, ganz klare Flüssigkeit, wenn nöthig, nach entsprechender Ansäuerung ab. Der aus kohlen-saurem Kalk und Schwefeleisen bestehende Niederschlag wird filtrirt und giebt nach passender Behandlung ein ausgezeichnetes Material für Gas-reinigung. Die erhaltene, ungefähr 7° Bé. starke Lösung wird in flachen Pfannen aus Schmiede- oder Gußeisen auf 13° Bé. eingedampft; die Dämpfe führt man direct in den Kamin, während die concentrirte Lauge in hölzerne Tröge zur Krystallisation abgezogen wird. Diese dauert etwa 14 Tage und

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Ind. Rouen, 1839, p. 438; Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 614.

man muß täglich die auf der Oberfläche sich bildende Krystallkruste zerstören. Auf diese Weise verfahren, erhält man nadel förmige Krystalle. Will man „cubische“ Krystalle haben, so muß man der Salzlauge 5 Proc. einer Lösung von Eisenchlorid zusetzen. (Man vergleiche hierüber auch die weiter unten folgenden Beobachtungen von Adler.) Nach beendigter Krystallisation pumpt man die Mutterlauge aus den Trögen in die Eindampfpfanne zurück, läßt die Krystalle abtropfen und trocknet sie bei 50 bis 60° oder röstet sie in einem Flammofen, was jedenfalls sehr sorgfältig und bei niedriger Temperatur zu geschehen hat. Die (wohl nur in Frankreich!) gewünschte braungelbe Farbe verleiht man dem Producte durch einen geringen Zusatz von gelöschtem Kalk, welcher wohl aus dem von der Mutterlauge noch anhaftenden Eisenchlorid braunes Eisenoxyd fällt.

Ein „raffinirtes“ Product erhält man, wenn man die Lauge nur auf 11° B $\acute{e}$ . concentrirt und das Eisen durch Schwefelammonium fällt. Nach dem Filtriren verdampft man weiter in emailirten Gußeisenspfannen, die aber häufige Zerstörung der Emaille an einzelnen Stellen zeigen. Man soll das abgesplitterte Email durch einen Cement aus Soda, Wasserglas und Kieselsäure dauerhaft ersetzen können. Die concentrirte Lauge läßt man in irdenen Schalen austkrystallisiren.

Aus schwefelsaurem Ammoniak erhält man nach denselben Autoren den Salmiak durch doppelte Umsezung mit Chlorcalciumlösung; das resultirende Product dürfte aber durch Gyps verunreinigt sein, so daß es für viele Zwecke nicht zu verwenden ist. Besser verfährt man, wenn man das Ammoniumsulfat durch Eisenchloridlösung (wie solche beim Beizen des Eisens entfällt) umsezt und aus der concentrirten Lauge den Eisenvitriol austkrystallisiren läßt. Aus der Mutterlauge erhält man den Salmiak nach Entfernung des Eisens, wie oben angegeben (jedensfalls sehr stark eisenhaltig!).

Die Fabrication des Salmiaks aus kohlensaurem Ammoniak und Chlorcalcium, bezw. den entsprechenden Abfalllaugen der Ammoniakfodafabrication beschreibt ausführlich M. Adler<sup>1)</sup>. Die nach der Abtreibung des Ammoniaks erschöpfte Brühe der Destillationscolonne enthält neben Aetzalk in gelbster und suspendirter Form, sowie ausgeschiedenem kohlensaurem Kalk Chlorcalcium und unzersezt gebliebenes Kochsalz in variablen Mengen; sie wird zunächst durch Absetzenlassen von ungelösten Bestandtheilen getrennt. Die klare Lauge wird dann mit Kohlensäure behandelt, um noch in Lösung befindlichen kohlensauren Kalk zu entfernen, und filtrirt.

Sie wird hierauf zur Gewinnung und Entfernung des Kochsalzes in einer gewöhnlichen Salzsubpfanne auf genau 20° B $\acute{e}$ . concentrirt, wobei noch keine Ausscheidung von Kochsalz stattfindet. Auf einer zweiten kleineren Pfanne geschieht die weitere Concentration mit gleichzeitiger Salzgewinnung, wobei dafür zu sorgen ist, daß das ausgefallene Salz in möglichst regelmäßigen Intervallen auf die längs der Pfanne geführte Abtropfbühne gezogen wird, von wo aus es dann zur weiteren Verarbeitung fortgeschafft wird. Die Lauge erreicht

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 201 u. 226.

eine Concentration von 32° B $\acute{e}$ ., bei der die Salzausscheidung als zum größten Theil beendigt angesehen werden kann. Um eine möglichst quantitative Ausscheidung des Kochsalzes herbeizuführen, muß man bis zu dem Punkte eindampfen, daß das Chlorcalcium beim Erkalten der Lauge noch nicht auskristallisirt, im Winter bis 40° B $\acute{e}$ ., im Sommer bis 44° B $\acute{e}$ ., heiß gemessen. Diese Lauge enthält nach dem Erkalten und Abklären nur noch etwa 3 Proc. Kochsalz; 1 Liter der Winterlauge entspricht etwa 680 g., der Sommerlauge etwa 580 bis 600 g Chlorcalcium.

Die zweite, für die Umsetzung erforderliche Flüssigkeit, welche das Ammoniumcarbonat enthält, gewinnt man beim Rösten des durch Waschen vom größten Theile des Ammoniaks befreiten Natriumbicarbonats in entsprechenden Kühlsystemen mit wechselndem Gehalt, mindestens aber 2 Proc., an kohlen-saurem Ammoniak neben freiem Ammoniak, anderen Ammonialsalzen und carbaminsaurem Salz, das bekanntlich schon bei 60° in freies Ammoniak und Kohlensäure dissociirt. Um den präcipitirten, kohlen-sauren Kalk in geeigneter Form zu erhalten, ist es nöthig, die Chlorcalciumlauge nur mit einer Stärke von 10 bis 20° B $\acute{e}$ . anzuwenden und die Umsetzung bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen zu lassen; dabei ist es zweckmäßig, einen kleinen Ueberschuß an Chlorcalcium, höchstens aber 3 bis 5 Proc., zu geben, damit das Chlorcalcium in den Mutterlauge sich nicht zu sehr ansammelt. Hinsichtlich der Aufstellung der Apparatur und der weiteren Ausführung des Verfahrens folgen wir nunmehr ganz den Worten Adler's.

Dem Fällungsgefäße giebt man am besten cylindrische Form, mehr breit wie hoch, verschließt es mit einem Deckel luftdicht, versteckt es im Inneren mit einem kräftig wirkenden Rührwerke, und bringt den Abflußstutzen am tiefsten Punkte des nach unten conisch zulaufenden Gefäßes an, wodurch man nach der Operation eine gänzliche Entleerung desselben von kohlen-saurem Kalk erzielt. Dies ist wichtig, weil bei längerem Verweilen der Salmiaklösung auf dem in der rhombischen Form des Aragonits ausgeschiedenen kohlen-sauren Kalk diese in die rhomboëdrische des Calcits übergeht; aus dem gleichen Grunde ist auch für möglichste Beschleunigung der ganzen Umsetzung zu sorgen. Diese ist als beendigt anzusehen, wenn eine filtrirte Probe auf Zusatz von Chlorcalcium keinen Niederschlag mehr giebt.

Enthält die ammoniakalische Lauge neben den Carbonaten auch freies Ammoniak, welches nicht vor oder während der Operation durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonat übergeführt werden kann, weil die rhombische Form des gefällten kohlen-sauren Kalkes in Kohlensäure nicht beständig ist, so bleibt nichts anderes übrig, als die das freie Ammoniak mitführende Salmiaklauge nach der Trennung vom Kalk mit der berechneten Menge Salzsäure zu behandeln, um das Ammoniak direct in Salmiak überzuführen. Eine nachträgliche Saturation der filtrirten Lauge mit Kohlensäure, wobei der Ueberschuß an Chlorcalcium zur Umsetzung des frisch gebildeten Ammoniumcarbonats dienen könnte, ist nicht empfehlenswerth.

Die Trennung des gefällten kohlen-sauren Kalkes von der Salmiaklösung geschieht am einfachsten in Kammerfilterpressen mit absoluter Auslaugung und

Lufttrocknung. Da es sich darum handelt, den Kalk so viel als möglich vor Verunreinigung zu schützen, um ihn nicht missfarbig erscheinen zu lassen, eiserne Platten der Presse aber durch die Berührung mit der Salmiaklösung leicht rosten, wählt man hölzerne und macht nur die vordere und hintere Stirnplatte von Eisen.

Das Filtrat fließt in einen tiefer stehenden Behälter, und nachdem die Presse bis auf einen bestimmten Druck gefüllt ist, wird das Pressgut von der noch anhaftenden Flüssigkeit so viel als nur irgend möglich getrennt. Das Waschen geschieht nunmehr so, daß die in einem besonderen Reservoir aufbewahrten Waschwässer von einer früheren Operation zuerst Verwendung finden; dadurch reichern sich dieselben mit Salmiak an, erreichen annähernd die Concentration des eigentlichen Filtrates und werden mit diesem vereinigt. Dann erst wird mit reinem Wasser nachgewaschen, um die Auslaugung zu beenden. Schließlich werden die Kuchen noch eine Zeit lang mit durchgeblasener Luft ausgebrüht und verlassen die Presse mit einem Feuchtigkeitsgehalte von etwa 50 Proc. Die definitive Trocknung kann auf die verschiedenste Art ausgeführt werden; es ist dabei zu beachten, daß die Temperaturen mit großer Aufmerksamkeit regulirt werden, um Uebertrocknung zu verhüten. (Vergl. Adler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 431.)

Die größten Schwierigkeiten des ganzen Processes bietet die Eindampfung der filtrirten Salmiaklauge, einerseits wegen des für diesen Zweck geeigneten Materiales der Gefäße, andererseits weil diese Operation unter Umständen zu einer sehr merkwürdigen Quelle des Ammoniakverlustes werden kann. Abgesehen von der bei einer bestimmten Temperatur eintretenden Dissociation des Salmiaks wird der Verlust ein ganz erheblicher, wenn man nicht für die völlige Neutralisirung der Lauge Sorge getragen und ganz besonders etwa in der Ursprungslauge vorhanden gewesenes freies Ammoniak auf die eine oder andere Weise in Salmiak übergeführt hat. Mit Rücksicht auf die frei werdenden Salzsäuredämpfe sind eiserne Gefäße für die Fabrication zu verwerfen, da die geringsten Eisenspuren, die in den Salmiak übergehen, diesen während der weiteren Behandlung durch Färbung beeinflussen. Ein fast völlig weißes und eisenfreies Product erhält man beim Eindampfen der Laugen in verbleiten Gefäßen. Zwar hat man auch hier von Zeit zu Zeit kleineren Corrosionen des Bleibleches zu begegnen, aber immerhin reduciren sich die Schwierigkeiten um ein Bedeutendes, und die Materialabnutzung ist eine minimale. Trotz des geringen Bleigehaltes ist der erzeugte Salmiak für technische Zwecke durchaus brauchbar.

Statt der freien Feuerung versteht man die Abdampfgefäße mit Heizschlängen von Blei oder besser Hartblei und, sofern man erst einmal den Laugenzufluß, sowie das nöthige Dampfquantum regulirt hat, bedarf diese ganze Station so gut wie gar keiner Bedienung mehr. Sobald sich an der Oberfläche der Lauge eine Salzhaut zeigt und das Gefäß hinreichend gefüllt ist, erscheint es angezeigt, den Inhalt auf die KrySTALLISATIONSKASTEN abzulassen. Dampf man noch weiter ein, so fällt bereits während des Entleerens des Verdampfgefäßes so viel krySTALLISIRTER Salmiak aus, daß der Ablaufstutzen fortwährend

damit verstopft wird, was den Betrieb stören würde. Dann aber will man manchmal die Lauge nur eben soweit concentrirt haben, daß die Krystallisation nicht so rapid, sondern eher etwas verzögert vor sich geht, welche man dann durch häufiges Umrühren absichtlich stört. Auf diese Weise entsteht eine Masse von äußerst feinen, sehr harten und winzig kleinen Krystallen, die für gewisse Zwecke dem gewöhnlichen Krystallmehl vorgezogen werden.

Die Krystallkasten sind einfache eiserne, oder auch hölzerne, innen verbleite Gefäße; es ist gleichgültig, ob sie tief oder flach gebaut sind. Der Zulauf wird durch eine vom Verdampfgefäße kommende, die Kasten entlang laufende Rinne bewerkstelligt. Man stellt so viel Krystallisationsgefäße an einem möglichst kühlen Orte auf, daß die Lauge in den einzelnen hinlänglich Zeit hat, Lufttemperatur anzunehmen. Dann ist die Krystallisation als beendet anzusehen, die Mutterlauge wird in passender Weise von den Krystallen getrennt, entweder mit frischer Anfangslauge auf den Verdampfgefäßen vereinigt oder separat eingedampft, besonders wenn sie schon öfters gebraucht, oder endlich, sofern sie bereits zu reich an Chlorcalcium ist, aus der Fabrication überhaupt herausgeschafft.

Krystalle, die ausschließlich aus Anfangslaugen resultiren, geben eine durchaus marktfähige Waare; es erübrigt nur noch, dieselben gehörig abtropfen zu lassen, sie eventuell zu centrifugiren und zu trocknen. Letzteres geschieht sehr bequem auf mit Jute bespannten, etwa 12 bis 14 cm hohen Holzrahmen, auf denen man das Krystallmehl leicht aufhäuft. Man stapelt sie auf Stellagen in einem durch Dampf erwärmten Trockenraume auf und kühlt das Gut von Zeit zu Zeit um.

Mutterlaugekrystalle enthalten so viel Chlorcalcium und andere Beimengungen, daß sie noch einer Umkrystallisirung unterworfen werden müssen. Die hierbei verbleibende Mutterlauge wird noch einige Male zu weiteren Raffinierungsoperationen wieder verwendet, und schließlich mit der Mutterlauge der Ursprungskrystalle vereinigt.

Eine besonders schöne Form von auffallend großen Salmiakkrystallen fabrikmäßig herzustellen, gelingt nach Adler auf folgende Weise. Ein- bis zweimal wieder gebrauchte Mutterlauge, deren Chlorcalciumgehalt also höher ist, als in der Anfangslauge, wird besonders auf Salzhaut eingedampft, hierauf unter beständigem Umrühren mit Anfangslauge auf ihr doppeltes Volumen gebracht und sofort in die Krystallisationsgefäße abgelassen. Während des Einlaufes setzt man der Lauge eine ganz kleine Menge von in Wasser gelöstem Kupfervitriol zu (bereits 0,01 g auf 1 Liter genügen) und läßt krystallisiren. Nach Verlauf von etwa 24 Stunden zeigt sich an den Wänden und am Boden der Gefäße der erste Anschuß von octaedrischen Krystallen, die in der Mitte durchgeschritten erscheinen und mit der breiten Fläche an den Gefäßwänden aufliegen. Gar nichts Seltenes ist es, daß sich an je einer Ecke des Krystalles ein neuer anheftet. Kanten- oder Flächengliederung nach Art der Zwillinge-krystalle hat Adler dabei nicht beobachten können. Je niedriger die Lufttemperatur, desto schneller ist das Wachstum der Krystalle, die übrigens von durchsichtiger Reinheit und großer Härte sind. Letztere Eigenschaft scheint ihren



Grund in dem Zufage von Kupfervitriol zu haben; denn ohne diesen waren die Krystalle entschieden weicher und weniger durchsichtig. Diese Beimengung scheint demnach die Rolle eines „agent minéralisateur“ zu spielen. Auffallend große Krystalle maßen in der Höhe 10 cm, die die Aufsatzfläche bildenden Kanten hatten eine Länge von 7 cm; die gewöhnliche Höhe betrug 5 bis 6 cm. Natürlich ist die Ausbeute hierbei geringer, als bei der Fabrikation von Krystallmehl; aber die großen Krystalle haben den Vorzug eines viel größeren Gewichtes.

Wir brauchen nicht besonders hervorzuheben, daß die Fabrikation von Salmiak aus Chlorcalcium und Ammoniumcarbonat auch unabhängig von der Fabrikation der Ammoniakfoda betrieben werden kann; es wird ein bloßes Nebenexempel sein, ob sie in diesem Falle noch lohnend ist.

Ein sehr eigenthümliches Verfahren ist das von Th. Hestlin (E. P. Nr. 2491, 1884). Er zersetzt Borax durch Schwefelwasserstoff, löst die abgeschiedene Borsäure in starkem Salmiakgeist auf und zersetzt das borsäure Ammoniak durch Kochsalz, wodurch Borax (borsäures Natron) regenerirt wird.

Der Rohsalmiak, welcher direct aus Gaswasser gewonnen worden ist, ist durch theerige Verunreinigungen mehr oder weniger dunkel gefärbt und enthält auch noch verunreinigende Salze, namentlich schwefelsaures und unterschwefligsaures Ammoniak, sowie Wasser. Man bringt ihn in einer Schicht von etwa 0,1 m Dicke auf Eisenplatten, welche von dem abgehenden Feuer der Sublimiröfen geheizt werden, aber nicht so weit, daß Salmiak verflüchtigt würde. Hier gehen Wasser und freie Säure fort und werden die theerigen Stoffe größtentheils verkohlt. Der gedarrte Salmiak ist jetzt von grauweißer Farbe und sollte so schnell als möglich in die Sublimirgefäße kommen, um nicht wieder Feuchtigkeit anzuziehen.

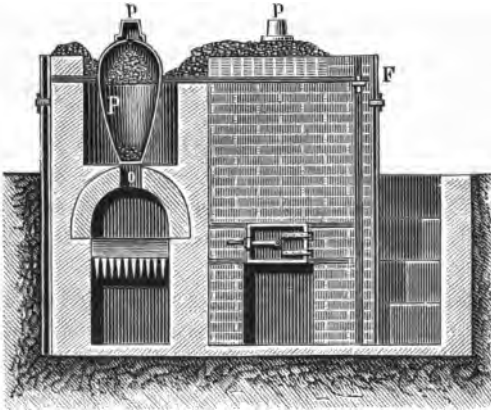
Wenn der Rohsalmiak durch directe Sättigung von Gaswasser mit Salzsäure gemacht worden ist (ein Verfahren, das wirklich als ganz irrationell aufgegeben werden sollte), so verursacht das Trocknen oder Rösten desselben einen sehr üblen Geruch, welcher bei dem aus destillirtem Ammoniak gemachten Salze nicht eintritt.

Als Sublimirgefäße wendet man zuweilen irdene Töpfe in langen Reihen, auch wohl große Glasballons an. Dies ist das in Aegypten und sonst im Orient allgemein übliche Verfahren, und es wird auch in Frankreich ausschließlich ausgeübt, weil die dortigen Käufer die kleinen hierbei erhaltenen Kuchen vorziehen.

Dies ist aber sehr theuer, erstens weil es viel Arbeit kostet, und zweitens weil die Gefäße jedesmal zerbrochen werden müssen. In England bedient man sich daher ausschließlich großer eiserner Kessel, aus einem Stücke gegossen oder aus mehreren solchen zusammengesetzt, von 1 bis 3 m Durchmesser. Größere Gefäße sind vortheilhafter als kleinere, weil man für sie kaum mehr Feuerung, Bedienung und Zeit zur Abtreibung als für kleinere braucht. Sie sind mit feuerfesten Steinen ausgefüttert und werden durch eine Feuerung von unten und ringförmige Ringe um die Seiten herum geheizt. Ihr Boden wird am besten

einwärts gebogen, damit die Hitze auf eine größere Oberfläche wirkt. Bedeckt sind die Kessel von eisernen, nach oben gewölbten Platten, welche an drei Stellen Ringe zur Anbringung von Ketten haben, um sie mit Hilfe eines Laufrahmes u. dgl. aufheben zu können. In der Mitte haben sie ein Loch, das mit einer Eisenstange verschlossen ist, die man von Zeit zu Zeit entfernt, um den permanenten Gasen einen Ausweg zu geben. Sie werden mit einem schlecht

Fig. 78.

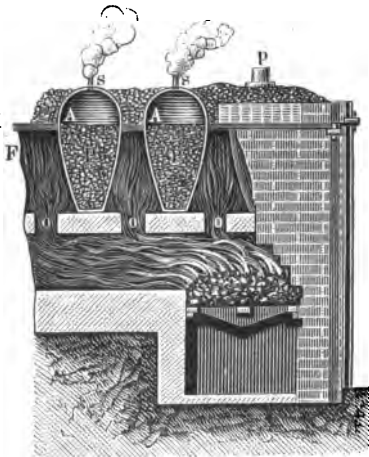


leitenden Materiale bedeckt, um die Hitze zusammenzuhalten. Sublimirgefäße von 0,9 m Durchmesser fassen 500 kg, solche von 1,5 m Durchmesser 750 bis 900 kg, solche von 2,7 m Durchmesser 2000 bis 2500 kg Salz.

Die Operation muß genau regulirt werden. Zuerst feuert man scharf; sobald die Sublimation anfängt, muß man aber nachlassen, denn bei zu hoher Temperatur werden zu viel

emphyreumatische Substanzen auf einmal frei und stören die Erstarrung des Salzes. Bei zu niedriger Temperatur wird das Salz locker und undurchsichtig, was seiner Vertäuflichkeit schadet.

Fig. 79.



Der Deckel soll dabei so heiß werden, daß ein Tropfen Wasser darauf ins Kochen kommt und rasch verdampft.

Die erste am Deckel anliegende Schicht ist stets bräunlich. Vermuthlich kommt dies daher, daß immer noch ein wenig Wasser im gedarrten Salmiak bleibt, das sich am Deckel condensirt und Eisenoxyd losweicht. Später kann eine Färbung durch Eisenchloride entstehen.

Die Sublimation kann fünf bis neun Tage dauern, wird aber meist am Ende jeder Woche durch Aufheben des Deckels unterbrochen, nachdem man das Feuer einige Zeit vorher gedämpft hat. Man treibt die Sublimation nicht bis zum

letzten Keste, dann würde die Temperatur zu hoch steigen; die kohligen Verunreinigungen würden zerstört und durch die Dämpfe das Ansehen des Salmiaks beeinträchtigt werden. Man findet dann an dem Deckel eine Schicht von 60

bis 100 mm Dicke, welche man abschlägt. Die erwähnte braune Schicht wird mit Aerten abgeschlagen oder abgehobelt.

Das französische Sublimationsverfahren wird durch Fig. 78 und 79 versinnlicht. Man bedient sich irdener Töpfe *PP* von etwa 50 cm Höhe und 30 bis 35 cm Weite, von denen 20 Stück in zwei Reihen in einen an einem Ende gefeuerten Galeerenofen eingesetzt sind. Die Töpfe stehen auf einem Gewölbs mit Durchbrechungen *oo* und werden auf zwei Drittel ihrer Höhe durch die Gußeisenplatte *F* unterstüzt, auf welcher eine Sandschicht bis über die Decke der Töpfe ausgebreitet ist. Nachdem sie mit trockenem krystallisiertem Salmiak, dem man zuweilen 20 bis 30 Proc. Knochenkohle beimengt, beschickt worden sind, setzt man sie in den Ofen ein, bedeckt sie mit Sand und erhitzt zuerst gelinde, um Springen zu verhüten. Die noch vorhandene Feuchtigkeit entweicht durch die Oeffnungen *ss* und bald kommen die dicken weißen Dämpfe von Salmiak, worauf man einen gewöhnlichen Blumentopf *p* als Deckel aufsetzt. Das Sublimat sammelt sich zum Theil in dem oberen Theile von *P*, zum Theil in dem Blumentopfe *p*. Die Oeffnungen *ss* verstopfen sich allmählig und gegen das Ende der Operation, wenn man das Feuer verstärken muß, um das dichte und durchscheinende Aussehen, wie es von dem Handelsproducte gefordert wird, zu erreichen, entsteht ein gewisser Druck in dem Apparate. Um hinreichend große Kuchen zu erhalten, muß man die Töpfe mehrmals neu beschicken. Zu diesem Zwecke reinigt man die Oeffnungen und wiederholt die Operation. Nach zwei- oder dreimaligem Nachfüllen und weiterem Erhitzen sind die Kuchen groß genug, man nimmt nun die Töpfe, nachdem sie etwas erkaltet sind, heraus und zerbricht sie, um das Sublimat zu erhalten. Das Ganze dauert etwa zwei Tage.

An einigen Orten verwendet man der Billigkeit wegen gläserne Kolben oder Ballons. Diese sind meist etwa 30 cm im Durchmesser und 60 cm hoch und halten etwa 9 kg der Mischung von trockenem Salmiak und Knochenkohle. Man setzt sie in einer Doppelreihe von je 8 bis 10 Stück in gußeiserne Kessel, die in einem Galeerenofen erhitzt werden. Die Kolben stecken etwa zu zwei Dritteln in den als Sandbad dienenden Kesseln; das herausragende Drittel ist bis zum Halse mit Sand überschüttet, und die Oeffnung mit einer Bleiplatte zugebedt. Wenn diese sich mit einem glasigen Sublimate von Salmiak bedeckt zeigt, so entblößt man den herausragenden Theil des Kolbens von Sand und giebt darauf Acht, daß die Bleiplatte nicht zu stark an das Glas anbackt, indem man zeitweise an ihre Unterseite klopf. Wenn das Sublimat glasig ist, und die Bleiplatte beim Anklopfen von unten nicht mehr mit Dampsentwicklung gehoben wird, so läßt man sie ruhig oben; aber die oberste Oeffnung darf sich nie vollständig verstopfen, weshalb man mit einem spitzigen Eisen hineinbohrt. Die Operation dauert 12 bis 16 Stunden. Dann nimmt man die Bleideckel ab und ersetzt sie durch Korkstopfen oder Baumwollbäusche und läßt alles langsam abkühlen. Während der Abkühlung dehnt sich der Salmiak aus und zersprengt das Glas. Der von Glas befreite Kuchen wird mit einem Messer abgeträkt, um alle schmutzigen Stellen zu entfernen und wird in Form von Broden verpackt. Er ist krystallinisch und vollkommen weiß.

Der französische Salmiak, der solchergestalt in irdenen oder gläsernen Gefäßen sublimirt ist, ist reiner als der in Eisengefäßen sublimirte englische. Die Zerschöpfung der Sublimationsgefäße bei jeder Operation macht die Arbeit kostspielig, und man sieht nicht recht ein, warum man nicht lieber Steingezeuggefäße in zwei Hälften nimmt, welche eine größere Anzahl Operationen aushalten würden.

Manche Consumenten (in Frankreich) verlangen noch heute, daß der sublimirte Salmiak so grau und schmutzig aussehe, wie der früher in Aegypten aus Kameelmist dargestellte, und man trägt diesem Rechnung, indem man etwas fettige, beim Sublimiren Ruß abgebende Substanzen dem zu sublimirenden Salmiak beimengt. Sonst soll der sublimirte Salmiak weiß, durchscheinend, von faseriger Structur und fest, nicht porös und leicht sein.

Zuweilen setzt man dem Salmiak vor der Sublimation einige Procente sauren phosphorsauren Kalk oder Ammoniumphosphat zu, um Eisen zurückzuhalten.

Calvert schlug vor, um die Sublimation des Salmiaks zu einer billigeren und continuirlicheren Arbeit zu machen, und denselben zugleich in einer für die Anwendung bequemeren Form zu erhalten, den Salmiak sehr scharf zu trocknen und ihn aus einer Batterie von thönernen, abwechselnd zu beschickenden Retorten in große, innen mit Cement glatt verputzte Kammern zu sublimiren, in denen er sich als feines Pulver ansetzt. Dieser recht rationell aussehende Vorschlag wurde auch im Großen ausgeführt, hat sich aber in der Praxis nicht bewährt, so daß man jetzt nirgends nach dieser Weise arbeitet; möglicher Weise steht ihm gerade der Umstand entgegen, daß die Consumenten einmal den Salmiak in der ihnen bekannten und seine Reinheit (nicht sicher!) verbürgenden Form des faserigen, durchscheinenden, gefinterten Sublimates haben wollen. Uebrigens soll auch dabei der Salmiak nie hinreichend rein, namentlich nicht eisenfrei gefallen sein, obwohl Calvert vor dem Sublimiren Thierkohle und Phosphate zusetzte.

M. Adler<sup>1)</sup> theilt folgende Beobachtungen über die Sublimation des Salmiaks mit. Es ist eine bekannte Thatsache, daß selbst die allergeringsten Spuren von Eisen, die sogar analytisch vernachlässigt werden können, sich beim Sublimationsproceß derart äußern, daß das ganze Product mehr oder minder gelb bis blutroth geädert erscheint. Die Annahme, daß das Eisen seine directe Quelle in den eisernen Sublimationsgefäßen habe, bestätigt sich nur in soweit, als bei nicht genauer Einhaltung der für den Proceß notwendigen Temperatur durch theilweise Dissociation des Salmiaks sich Chlorverbindungen des Eisens bilden und mit sublimiren. Der Vorschlag Calvert's, dem zu sublimirenden Salmiak zur Erzielung eines weißen Sublimats 5 Proc. sauren phosphorsauren Kalk oder 3 Proc. phosphorsaures Ammoniak zuzusetzen, erweist sich für fabrikanische Zwecke wegen des hohen Preises nicht für durchführbar. Dagegen leistet gewöhnliches künstliches Superphosphat, das vor dem Gebrauche sorgfältig getrocknet wird, ausgezeichnete Dienste, indem 20 bis 25 Proc. desselben vom

<sup>1)</sup> loco cit.

Gewichte des anzuwendenden Salmiaks mit letzterem gemengt werden. Um eventuell noch vorhandene Wasserreste nicht am eisernen Deckel sich condensiren zu lassen, wird letzterer erst dann auf das Sublimationsgefäß aufgesetzt, wenn der Proceß eben beginnt, was durch das Entweichen weißer Nebel gekennzeichnet wird. Sehr wichtig bleibt immerhin ein recht vorsichtiges Erhitzen und möglichst constante Temperatur. Der Deckel soll während des ganzen Processes etwas mehr als handwarm sein. Je langsamer die Operation verläuft, desto schöner ist die Structur des rein weißen Productes; es ist durchsichtig wie Glas und leicht nach einer Richtung hin spaltbar. Hat es sich dagegen durch schnelle Sublimation gebildet, so ist es sehr spröde.

Gleich gute Resultate werden erzielt, wenn man das Superphosphat bereits der einzudampfenden Salmiaklauge zusetzt; doch ist in diesem Falle das Auslaugen der Superphosphatrückstände in den Verdampfsfannen zu umständlich, um das Verfahren empfehlen zu können.

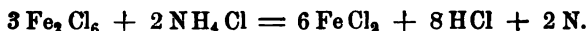
Käuflicher sublimirter Salmiak tritt in Form von Kuchen oder Scheiben im Gewichte von 5 bis 20 kg, bisweilen bis zu 50 kg auf. Sie sind weiß, durchscheinend, fettglänzend und klingend, und sind aus parallelen Schichten von faseriger Structur gebildet.

Außer im sublimirten Zustande kommt der Salmiak auch krySTALLISIRT zu bedeutend billigerem Preise im Handel vor. Man braucht hierzu nur den rohen Salmiak ein oder mehrere Male umzukrySTALLISIREN, wobei die Lösung jedesmal, wenn nöthig, durch Thierkohle filtrirt wird. Auch in Hutform findet man ihn; die Krystalle werden dann mit heißer gesättigter Lösung zu einem Brei angerührt und das Ganze in Zuckerhutformen aus innen glasirtem Thon dem Erstarren überlassen. Nach einigen Tagen entfernt man von der Oeffnung im Boden den sie bis dahin verschließenden Pfropf, läßt die Mutterlauge abfließen, nimmt die Brode durch Umkehren der Form heraus und läßt sie in einer Trockenstube vollends austrocknen. Sie werden nie so fest wie Hutzucker. Der größte Theil des Salmiaks geht jedoch in sublimirter Form im Handel. Die Consumenten wollen ihn nun einmal in dieser Form haben, obwohl er dann meist doppelt so viel wie das krySTALLISIRTE Salz kostet, und nicht besser ist. Ein von der französischen Gesellschaft Lesage gemachter Versuch, den sublimirten Salmiak durch stark zusammengepreßte Kuchen von krySTALLISIRTEM Salmiak in Scheiben von 10 cm Durchmesser und 2 $\frac{1}{2}$  cm Dicke zu ersetzen, mußte aus Mangel an Absatz aufgegeben werden. Nach W. Hempel<sup>1)</sup> führt man das Verfahren bei starkem hydraulischem Druck und einer Temperatur zwischen 50 bis 100° C. aus.

Der Salmiak wird größtentheils in der Pharmacie, zum Löthen, beim Verzinken (Galvanisiren) von Eisenblech, in der Färberei und Zeugdruckerei und Farbenfabrikation verwendet. Für die letzteren Zwecke kommt es häufig darauf an, daß er eisenfrei sei. Früher glaubte man, daß dies bei farblosem Salmiak stets der Fall sei; aber Wurz hat gezeigt, daß nur Eisenchlorid im

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 897.

Salmiak durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt wird, während Eisenchlorür weder durch die Farbe noch durch die gewöhnlichen Reactionen entdeckt werden kann. Das Eisenchlorür kann aus dem Chlorid durch die reducirende Wirkung des Salmiaks selbst entstehen, z. B.:



Um ein ganz eisenfreies Product zu erzeugen, leitet man ganz wenig Chlorgas durch siedend heiße Salmiaklösung (nicht im Ueberschuß, damit nicht der fürchtbar explosive Chlornickstoff entsteht), setzt etwas Ammoniak zu, worauf das jetzt völlig in Oxidhydrat verwandelte Eisen in braunen Flocken niederschlägt, filtrirt schnell ab und läßt krystallisiren. Auch durch Zusatz von etwas phosphorsaurem Kalk vor der Sublimation soll sich ein eisenfreies Product erzeugen lassen (s. o.).

Zur Herstellung des bekannten Eisenkittes braucht man ein Gemenge von 100 Thln. Eisenfeile, 2 Thln. Schwefelblumen und 1 Thl. Salmiak.

Eine nicht unbedeutende Menge von Salmiak (krystallisirtem) wird zur Speisung der in Telegraphenämtern u. so viel gebrauchten Leclanché-Batterien gebraucht. Zu diesem Zwecke darf er kein Blei enthalten, welches für die Function der Batterien sehr störend ist, und soll deshalb durch Schwefelammonium von Metallen befreit sein.

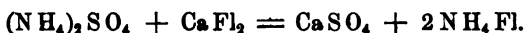
Bekanntlich entstehen bei der Ammoniakfodafabrikation enorme Mengen von Chlorammonium, welches in den vom Natriumbicarbonat getrennten Mutterlaugen verbleibt (neben Chlornatrium und Ammoniumbicarbonat). Eine Abscheidung des Salmiaks in Substanz aus diesen Laugen ist zwar nicht unmöglich (bei einigen der zur Wiedergewinnung des Ammoniaks erfundenen Verfahren wird sie in der That vorgeschrieben), aber sie ist schwierig und umständlich, und die so zu gewinnenden Mengen Salmiak wären doch nicht verkäuflich. In der Praxis wird das Chlorammonium in diesen Laugen fast überall nur durch Zersetzung mittelst Kalk auf freies Ammoniak behandelt, das immer wieder in den Sodaproceß zurückkehrt. Diese sowie die (bisher kaum von ökonomischem Erfolge begleiteten) Versuche zur gleichzeitigen Kupfərbarmachung des Chlors gehört nicht in die Industrie des Ammoniaks, sondern in diejenigen der Soda und des Chlors, und sei deshalb auf Lunge's Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. III, S. 95 ff., 113 ff., 532 ff., verwiesen. Die Gewinnung von Salmiak bei der Fabrikation von Ammoniakfoda aus anderen Gesichtspunkten haben wir bereits weiter oben (S. 233) besprochen.

## 2. Fluorammonium.

Das Fluorammonium,  $\text{NH}_4 \text{F}$ , krystallisirt in hexagonalen Blättchen oder Prismen von scharf salzigem Geschmack, welche an feuchter Luft zerfließen. Man erhält es durch Einleiten von Fluorwasserstoff in wässrige Ammoniaklösung. Es zerfällt in feuchtem Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur die Silicate, im trockenen erst in der Wärme und wird daher zum Reagen des Glases verwandt. Beim Eindampfen seiner Lösung bei einer Temperatur von

40° bildet sich ein saures Salz,  $\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{HFl}$ , welches in farblosen, nur wenig zerfließlichen rhombischen Prismen krystallisirt. Man muß es in Flaschen aus Blei oder Guttapercha aufbewahren.

Ein Verfahren zur technischen Darstellung des Ammoniumfluorids hat sich W. Mills<sup>1)</sup> patentiren lassen. Man mischt feinst gepulvertes schwefelsaures Ammoniak mit Flußspath in gleicher Zertheilung und erhitzt das Gemenge in einer Sublimirretorte langsam über 350°. Der untere Theil des Apparates kann aus Gußeisen bestehen, das innen mit einer dünnen Schicht von Gyps überzogen ist, während die Haube zweckmäßig aus Blei hergestellt, und so gut wie möglich geföhlt wird. Zu diesem Zwecke wird die Haube concav gestaltet und die Höhlung mit Wasser geföhlt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Das Ammoniumfluorid sublimirt mit Spuren von schwefelsaurem Ammoniak an dem oberen Theile des Apparates und wird an der Haube verdichtet.

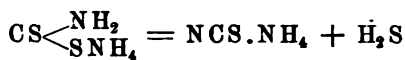
Außer zum Ätzen des Glases dient es zum Aufschließen gewisser Mineralien zur Gewinnung seltener Erden für die Beleuchtungsindustrie, sowie zur Herstellung anderer Fluoride und Doppelverbindungen (besonders des Antimons) welche in der Färberei eine große Anwendung finden.

### 3. Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium).

Dieses Salz wird neuerdings, sowohl für sich als auch als Ausgangsproduct, für die Darstellung anderer Rhodanzalze in größeren Mengen, namentlich in der Färberei und im Zeugdruck, verwendet<sup>2)</sup> und bildet daher den Gegenstand einer größeren Industrie. Seine Darstellung erfolgt entweder auf synthetischem Wege oder aus den Rückständen der Gaswasser- und Gasreinigungsmasseverarbeitung.

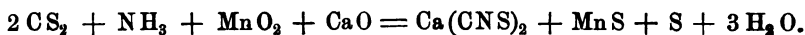
Die synthetischen Gewinnungsmethoden interessieren uns hier weniger; wir wollen nichtsdestoweniger die wichtigeren und neueren Methoden kurz erwähnen. Von Bedeutung war namentlich das Verfahren von Tscherniac und Günzburg<sup>3)</sup>, welches fabrikmäßig betrieben wurde, dessen Ausführung aber später wieder eingestellt worden ist. Es beruht auf der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak unter Druck, wobei zunächst Ammoniumthiocarbamat und Thiocarbonat entstehen, welche sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegen:

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 94849; Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 739. — <sup>2)</sup> Vgl. Stord und Strobel, Dingl. Journ. 235, 156; Glend, ebendas. 241, 399. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 3199 u. 16005; Dingl. Polyt. Journ. 232, 80; Chem. Ind. 1882, S. 37.



Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: Eine ganz aus Eisen hergestellte Saug- und Druckpumpe führt Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in eine Reihe von eisernen Autoclaven über, welche mit Rührwerk, Manometer, Thermometer und je einem Zufluß-, Entleerungs- und Abblashahn versehen sind und durch Dampfmantel auf 120 bis 130° erhitzt werden. Die Reaction vollzieht sich bei 15 Atm. Ueberdruck, wonach die Flüssigkeit in eine Destillirblase abgelassen wird, in welcher sich bei 105 bis 110° das gebildete Schwefelkohlenstoffammonium in Schwefelwasserstoff und Rhodanammonium zerlegt. Etwa unveränderter Schwefelkohlenstoff destillirt gleichzeitig ab. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Apparat ist genau beschrieben im Bull. de Mulhouse 1882, S. 77, worauf verwiesen werden muß. Die betreffende Fabrik ist übrigens nach kurzem Bestehen eingegangen, da zu wenig Absatz für Rhodanammonium vorhanden war und dessen Umwandlung in Ferrocyankalium oder Cyanalkalium nicht ökonomisch durchgeführt werden konnte.

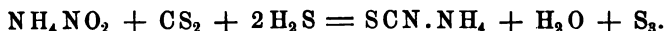
F. J. Hood und A. G. Salomon<sup>1)</sup> erwärmen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak unter Zufügung eines geeigneten Oxydationsmittels, wie Mangansuperoxyd, Eisenoxyd u. mit oder ohne Zusatz einer Base, z. B. Kalk. Dabei tritt folgende Reaction ein:



Das gebildete Rhodancalcium kann durch doppelte Umsetzung mit schwefelsaurem Ammoniak in Rhodanammonium übergeführt werden. Man sieht, das Verfahren bezweckt lediglich eine Beseitigung des lästigen Schwefelwasserstoffs. Durch Einwirkung von Luft kann aus dem gebildeten Schwefelmangan wieder das Superoxyd auf bekannte Weise regenerirt werden.

Die British Cyanides Company Limited<sup>2)</sup> hat später das Verfahren dahin abgeändert, daß das Oxydationsmittel in Wegfall kommt und lediglich in Gegenwart einer Base, wie Kalk und dergleichen, in Form des Oxydes, Hydroxyds oder Sulfids die Reaction erfolgt. Vergl. auch E. P. Nr. 14 154, 1894, und D. R.-P. Nr. 85 492.

Erhitzt man nach Goerlich und Wichmann<sup>3)</sup> 1 Mol. eines Nitrits mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. Schwefelwasserstoff im Autoclaven auf 150°, so bildet sich Rhodanat nach folgender Gleichung:

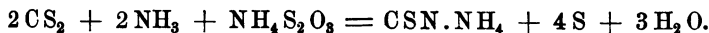
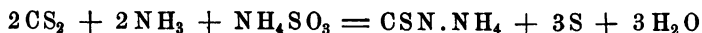


Um das lästige Auftreten von Schwefelwasserstoff zu vermeiden und den Schwefel in direct verwertbarer Form zu erhalten, fügen Goldberg und

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 72 644; Chem. Znd. 1894, S. 464. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 81 116, Zuf. zu D. R.-P. Nr. 72 644. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 87 135 u. 89 811.



Siepermann<sup>1)</sup> bei dem gewöhnlichen Schwefelkohlenstoffverfahren schwefligsaures oder unterschwefligsaures Salz zu und erzielen dadurch folgende Reaction:



Der Gehalt des Gaswassers an Rhodanwasserstoff schwankt beträchtlich, übersteigt aber selten 2,5 g im Liter. Aus Gaswässern, die keinen höheren Gehalt aufweisen, lohnt es sich nicht, das Rhodanammonium zu gewinnen. Es findet sich in dem nach Abblasen der flüchtigen Ammoniaksalze verbleibenden Rückstände und kann daraus durch Fällung mit Kupferoxydsalzen als Kupferrhodanür gewonnen werden. Spence<sup>2)</sup> fällt jene Rückstandslaugen mit einer Mischung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, wäscht den Niederschlag von Kupferrhodanür aus und zerlegt ihn mittelst Schwefelammonium in Schwefelkupfer und Rhodanammonium. Stord und Strobel<sup>3)</sup> fällen das mit HCl angesäuerte Gaswasser mit einer Mischung von Kupferchlorid und saurem schwefligsaurem Natron, waschen das Kupferrhodanür aus, kochen es mit einer Lösung von Aetzbaryt und bringen die entstehende Lösung von Rhodanbaryum zur Krystallisation. (Ein Vortheil dieses Verfahrens vor demjenigen von Spence ist nicht ersichtlich. Hipson<sup>4)</sup> spricht als Geheimniß von einem anderen in London gebrauchten Verfahren zur Darstellung von Rhodanammonium, über welches uns nichts bekannt ist.)

Eine besonders große Menge von Rhodanammonium entsteht bei dem Verfahren von Claus (S. 50) und geht dann bei der Destillation des Gaswassers mit Natronlauge in Rhodannatrium über, wovon etwa 1 kg pro 1 Tonne Kohle entsteht. Man gewinnt dieses entweder durch directes Eindampfen, oder durch Niederschlagen als Kupferrhodanür<sup>5)</sup>.

Crowth<sup>6)</sup> behandelt die Ablauge der Gaswasserverarbeitung mit Kalkofengas zur Fällung des Kalkes, klärt, agitirt die klare Flüssigkeit mit der nahezu hinreichenden Menge von Kupferoxydul in Teigform, wodurch Rhodanür gefällt wird. Hierauf wird unter Umrühren mit Salzsäure leicht angesäuert, absetzen lassen und das Kupferrhodanür filtrirt und gewaschen. Durch Kochen desselben mit den Carbonaten, Dryden oder Hydroxyden der Alkalien oder alkalischen Erden erhält er die entsprechenden Salze. (Vergl. hierüber jedoch die folgenden Mittheilungen von Esop.) Das regenerirte Kupferoxydul wird von Neuem benutzt.

Wir haben früher gesehen (S. 60), daß große Mengen von Rhodanammonium in den durch Auslaugen von gebrauchter Gasreinigungsmasse gewonnenen Ammoniaksalzen vorkommen. Es sollte wohl möglich sein, in diesen das Rhodanammonium von dem Sulfat durch fractionirte Krystallisation zu trennen. Meist bildet das erstere 10 bis 30 Proc. des Ganzen (vgl. Gasch, Chemiker-Zeitung 1886, S. 214).

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 83454 u. 87813. — <sup>2)</sup> Chem. News 18, 119. — <sup>3)</sup> Dingl. Polyt. Journ. 235, 156. — <sup>4)</sup> Chem. News 18, 131. — <sup>5)</sup> Gill's Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 29. — <sup>6)</sup> E. P. Nr. 11964, 1893.

Nach einem Patente von Marasse (D. R.-P. Nr. 28137) wird die Reinigungsmasse, welche auch noch nach dem Auslaugen viel Rhodanitr enthält, in einem geschlossenen Gefäße mit Ueberschuß von Kalt und Wasser auf über  $100^{\circ}$  erhitzt. Hierbei entstehen Eisenvitriol (?) und Rhodanacalcium, welches durch Auslaugen gewonnen wird und zum Ausgangspunkte für die Fabrication anderer Rhodansalze dient.

Eine andere Art der Gewinnung des Rhodanammoniums, zugleich aus dem Gaswasser und der gebrauchten Reinigungsmasse, ist die in dem Patente von Wolfsum beschriebene, S. 223.

J. B. Esop<sup>1)</sup> macht ausführliche Mittheilungen über die Verarbeitung der Gasreinigungsmasse. Diese enthält das Rhodan als Schwefelcyanammonium zumeist in mikroskopischen Krystallen unregelmäßig vertheilt und oft in den festen Knollen eingeschlossen, welche sich theils durch Feuchtigkeit, theils durch mitgeriffene Theertheilchen gebildet haben. Nur in Kühlen, vor Witterungseinflüssen geschützten Räumen gelagert, hält sich die Gasmasse längere Zeit unzersezt. In etwas höherer, als der durchschnittlichen Temperatur, färbt sich die oberflächlich grüne Masse bald roth, entwickelt einen vornehmlich stechenden, säuerlichen Geruch und das Schwefelcyanammonium zersezt sich rasch; namentlich ist auch die Lagerung in hoher Schicht für feuchte Massen schädlich, weil sich in Folge der Oxydation des, durchschnittlich 30 bis 40 Proc. der Gesamtmasse betragenden, Schwefels bald eine Temperatur von 30 bis  $40^{\circ}$  von unten aus entwickelt, wobei der intensive Ammoniakgeruch bald verschwindet und Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid ausgestoßen werden. Die Erwärmung kann so lebhaft werden, daß sich der Schwefel entzündet und die Flamme sich sogar den lockernden Substanzen — Holzspäne oder Eichenlohe — mittheilt. Dabei sinkt der Gehalt der Gasmassen an Rhodanwasserstoff von 3,5 bis 5 Proc. auf 0,5 Proc. und es steigt ihr Gehalt an Ferrocyan, während aus dem Ammoniak des Rhodanammons sich Ammoniumsulfat bildet. Dieser Umstand ist daher bei der Verarbeitung der Gasmassen auf Rhodanammonium sehr zu beachten.

Durch eine rationelle Extraction wird das rohe Rhodanammonium der Gasmasse entzogen; in Folge der erwähnten Knollenbildung durch Feuchtigkeit und Theer stellen sich der Extraction der rohen Masse Schwierigkeiten entgegen, welche nur durch eine möglichst feine Vertheilung derselben durch geeignete, mechanische Vorrichtungen gehoben werden können. Von größter Wichtigkeit ist auch ein rationelles Princip der Laugerei, welches gestattet, mit möglichst wenig Wasser das ganze Rhodan in Lösung zu bringen, damit man möglichst concentrirte Laugen erhält und nicht unnötig große Wassermengen den Eindampfgefäßen zuführt. Nur durch Digestion, die allerdings bei der großen Löslichkeit des Sulfocyanats mit kalter Flüssigkeit eben so gut von Statten geht, wie mit warmer, erzielt man günstige Resultate. Mit Hilfe von Filterpressen trennt man die Lauge vom Rückstande und digerirt diesen wiederholt mit Wasser, die entfallende zweite Lauge zu neuer Extraction frischer Massen

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1892, S. 6.

benutzend; der erschöpfte Rückstand enthält dann etwa 25 Proc. Feuchtigkeit, während das spezifische Gewicht der Lauge je nach dem Gehalt der Massen von 1,028 bis 1,113 schwankt. Die Farbe dieser Lauge wechselt je nach der Natur des Rohmaterials von Hellgelb durch Grünlich bis Bläulich; alkalische Laugen, höhere Eindampfungs-temperatur und größeres spezifisches Gewicht begünstigen die Bildung des Farbstoffes, der im weiteren Verlaufe der Verarbeitung von selbst verschwindet.

Schwächere Laugen als von durchschnittlich 1,070 bis 1,085 spezifischem Gewichte werden nicht eingedampft, sondern durch Fällung des Rhodans mittelst Kupferoxydsulfat weiter verarbeitet; aus Gaswässern, die bloß 1,5 bis 2,3 g Sulfocyan in 1 Liter enthalten, wird das Rhodan überhaupt nicht gewonnen. Von größter Wichtigkeit ist die Wahl des Materiales für die Eindampfungs-pfanne. Kupfer und Eisen werden in Folge minimaler Dissociation des Rhodanammoniums beim Eindampfen in Ammoniak und Rhodanwasserstoff bald zerstört, widerstandsfähiger sind Nickel und Blei und besonders Zinn und Aluminium, am zweckmäßigsten aber sind emaillierte Gefäße.

In rohem Zustande gewinnt man das Rhodanammonium durch Eindampfen der in der Regel lichtgelben wässrigen Extracte auf 22 bis 24° B<sub>é</sub>, wobei sich dieselben dunkler färben. Aus der klar abgezogenen Lösung schießen beim Erkalten rhombische Krystalle von Ammoniumnatriumsulfat und Rhodanammonium an, während die Mutterlauge weiter eingedampft wird und eine zweite Krystallisation liefert, welche hochprocentiger an Rhodanammonium ist. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigen diese Krystalle einen Gehalt von 80 bis 90 Proc. Rhodanammonium und sind von lichtgelber Farbe. Die Mutterlauge kann, mit frischen Laugen versetzt, mehrmals verwendet werden.

Reines Rhodanammonium gewinnt man aus diesem Salze durch nochmaliges Umkrystallisiren unter vorheriger Fällung des Eisens und schwefelsauren Ammoniaks durch Baryumsulfid. Die Darstellung von chemisch reinem Rhodanammonium aus den Extractions-laugen der Gasmassen oder den Rückstandslaugen des Gaswassers erfolgt auf anderem Wege. Man stellt zunächst Rhodanbaryum her, und zwar entweder durch Einwirkung von Azobaryt auf rohes Rhodanammon, resp. concentrirte Laugen, oder von Schwefelbaryum auf Rhodansalze der Schwermetalle, insbesondere des Kupfers.

Die Umsezung geht nach dem ersten Verfahren im geschlossenen Rührgefäße bei etwa 0,2 bis 0,4 Atm. Druck und einer Temperatur von 80 bis 90° C. durch Einleiten von Dampf rasch von Statten. Das Ammoniak muß möglichst schnell und vollständig abgetrieben werden, wenn man Zerlegungsverluste des Sulfocyans umgehen will. Das zweite Verfahren bietet beinahe keine Verluste an Sulfocyan, da auch das Eindampfen der Lösungen umgangen wird. Kupferrhodanür bildet sich durch Ausfällen des Rhodanwasserstoffs im Gaswasser oder in Gasmassenauszügen mit Kupferoxydsulfaten. Beim Fällungsproceß, der mit Kupfersulfat am häufigsten vorgenommen wird, färbt sich die Lauge durch vorhandenes Eisen zunächst tief roth. Durch gleichzeitiges Einleiten von Schwefligsäureanhydrid zur Reduction des Kupfersalzes wird die Farbe der Lauge wieder wesentlich heller. Lichtgraues Kupferrhodanür mit

Spuren von Sulfiden, mit dem Emphyreuma der Laugen und unter Umständen vorhandenen alkalischen Erden, die sich mit Kupfersulfat umsetzen, bilden einen gemeinschaftlichen Niederschlag. Der ganze Ballast von Chloriden, Sulfiten, Sulfaten und verschiedenen störenden Basen bleibt in der werthlosen Lösung zurück. Die Fällung des Rhodans als Kupferoxydsulfat hat noch den weiteren Vortheil gegenüber der Concentration der Lösung, daß sie auf kaltem Wege oder doch nur bei einer Temperatur von 40 bis 50° verläuft, so daß auch das Nachdunkeln der Laugen durch Ueberhitzung vermieden wird.

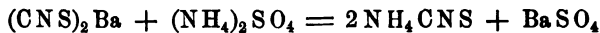
Der schwere Niederschlag von Kupferrhodanitr setzt sich sehr rasch zu Boden und kann durch bloßes Decantiren bei ungefähr zehnmaligem Auswaschen vollkommen rein erhalten werden; dabei entsteht ein sehr geringer Verlust an Rhodan, da das Kupfersalz in Massen sehr schwer löslich ist.

Die Ueberführung des Kupferrhodanitrs in Rhodanbaryum erfolgt durch Einwirkung von Baryumsulfid. Bei der Anwendung der Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden ist die Umsetzung höchst unvollkommen, entgegen den Angaben von Erwther; dagegen bewirken die Sulfide, im Ueberschuß angewendet, eine völlige Umsetzung. Zur Herstellung des Rhodanbaryums verwendet man Schwefelbaryumlauge von etwa 15° B<sub>é</sub>. Die Ueberführung des Kupferrhodanitrs in Rhodanbaryum geschieht am zweckmäßigsten durch fractionirte Zersetzung, wobei ein Theil des Kupferrhodanitrs zunächst unzersezt bleibt, der dann mit überschüssigem Schwefelbaryum vollständig umgesetzt wird, während die Lauge für den nächsten frischen Ansaß verwendet wird. Der die Lösung begleitende Farbstoff wird dabei von dem ausfallenden Kupfersulfür gebunden.

Aus der so dargestellten Rhodanbaryumlauge wird etwa vorhandenes Metall und Schwefelbaryum wie oben ausgefällt und die filtrirte Lauge in geeigneten Gefäßen bis zum Krystallisationspunkte (57 bis 60° B<sub>é</sub>) concentrirt. Das resultirende Salz ist durchaus gleichmäßig in Form, Gestalt und Farbe.

Das abgepreßte und getrocknete Kupfersulfür läßt sich sehr rasch im Riesofen der Schwefelsäurefabriken abrösten, wobei der Schwefel in schweflige, bezw. Schwefelsäure übergeführt wird, während das zurückbleibende Kupferoxydul bezw. -oxyd in verdünnten heißen Säuren gelöst und zu weiteren Rhodanfällungen benutzt werden kann.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Rhodanbaryum wird nun mit Ammoniumsulfat nach der Gleichung



umgesetzt, und die vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte, klare Lösung von reinstem Rhodanammonium eingedampft und zur Krystallisation gebracht.

#### 4. Kohlensaures Ammoniak.

Das käufliche kohlen saure Ammoniak (Hirschhornsalz) ist, wie auf S. 106 näher dargelegt worden ist, in Wirklichkeit ein Gemenge oder eine Molecular-

Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat und carbaminsaurem Ammoniak, wie sie bei der Sublimation von selbst entstehen. Der dafür früher öfter angewendete Name: anderthalbfach kohlensaures Ammoniak (Ammoniumsesquicarbonat) wäre daher selbst dann nicht richtig, wenn das Salz die empirische Zusammensetzung eines solchen, z. B. 4 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 3 Mol.  $\text{CO}_2$ , besäße, da die Formel keinesfalls eine so einfache ist. Ein Salz von der eben erwähnten Formel würde, wie auf S. 107 gezeigt, 28,81 Proc.  $\text{NH}_3$  und 55,96 Proc.  $\text{CO}_2$  enthalten. Das im Handel meist, namentlich in Deutschland, vorkommende Salz kommt dieser Zusammensetzung in der That am nächsten; so wird uns von einem der deutschen Fabrikanten die Durchschnittszusammensetzung seines kohlensauren Ammoniak = 25 Proc.  $\text{NH}_3$  und 52 Proc.  $\text{CO}_2$  angegeben. In England ist seit längerer Zeit ein an Ammoniak reicheres Product fabricirt worden; schon 1870 fand Divers ein solches, welches 3  $\text{NH}_3$  auf 2  $\text{CO}_2$  enthielt (S. 107) und auch heute geht als „Hill'sche Waare“ ein Salz im Handel, welches reicher an Ammoniak als das „Sesquicarbonat“ ist, nämlich ca. 30 Proc.  $\text{NH}_3$  enthält; vgl. auch das von Lunge und Smith<sup>1)</sup> im Jahre 1883 analysirte Salz mit 31,3 Proc.  $\text{NH}_3$ . Andererseits fanden Hanckop und Reismann im Jahre 1886 im Handel eine Waare, welche in Wirklichkeit Ammoniumbicarbonat vorstellte, ebenso Topf (Ztschr. f. analyt. Chem. 26, 158). Von dem oben erwähnten Fabrikanten wird uns mitgetheilt, daß dieses Salz im Handel keinen Beifall gefunden hat, und nur für Specialzwecke, z. B. als Ersatz für gefaulten Urin in der Wollwäscherei, gebraucht wird. Da das kohlensaure Ammoniak des Handels fast ausschließlich für Badzwecke gebraucht wird, also nur durch seine Verflüchtigung Aufblähen des Leiges hervorrufen soll, so ist der mehr oder minder große Ammoniakgehalt nicht von so sehr großer Wichtigkeit.

Kohlensaures Ammoniak wird bei der trockenen Destillation thierischer Substanzen gebildet, und wird oft als fester Absatz in den Röhren gefunden, wenn die Substanzen trocken gewesen waren. Dieser Absatz, welcher braune Krusten bildet, war früher als „Hirschhornsalz“ bekannt, und war stets von einer wässerigen Flüssigkeit begleitet, einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, bekannt unter dem Namen „Hirschhorngeist“. Beide sind sehr stark mit theerigen Stoffen verunreinigt und können nicht durch einmalige Umdestillation gereinigt werden, sondern nur durch eine dritte Destillation mit Weinschwarz. Diese Fabrication wird jetzt selten ausgeführt.

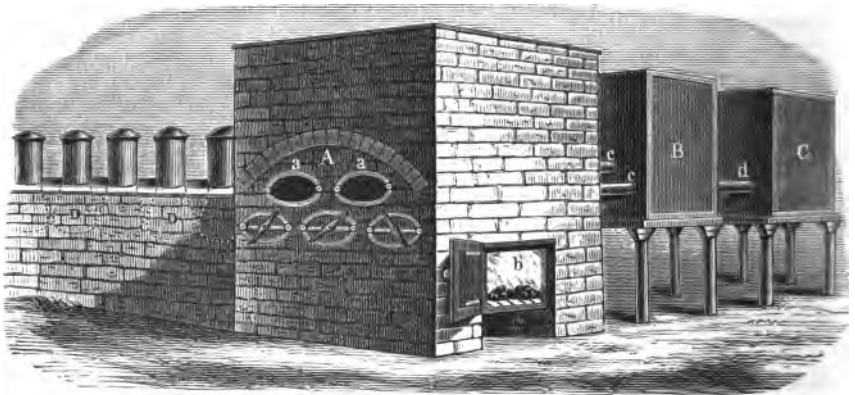
Man stellt jetzt kohlensaures Ammoniak gewöhnlich aus schwefelsaurem Ammoniak (kaum mehr aus Salmiak wegen des höheren Preises) durch Mischen mit kohlensaurem Kalk und Sublimation dar. Es bleibt schwefelsaurer Kalk in der Retorte zurück und das verdampfende Gemenge von Ammoniak, Kohlenäure und Wasserdampf (welcher nie fehlen darf) condensirt sich beim Erkalten zu festem, kohlensaurem Ammoniak. Das Gemenge von 1 Thl. Ammoniumsulfat mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Thln. geschlämmter Weizen, dem man bisweilen noch etwas Holzkohlenpulver beimengt, wird in cylindrischen, liegenden Guß-

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1883, S. 2.

eisenretorten erhitzt, von denen gewöhnlich mehrere zugleich durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden, ähnlich wie Gasretorten oder Holzessigretorten. Die Hitze darf anfangs keine sehr große sein, muß aber später bis zur Rothgluth gesteigert werden.

Die Dämpfe werden durch ein weites Rohr in Bleikammern geleitet, gewöhnlich in zwei oder mehrere solche hinter einander, welche eine Einfahrt für zur Entfernung des Salzes besitzen. Aus der letzten Kammer austretend läßt man die Dämpfe, um kein Ammoniat zu verlieren, noch durch Schwefelsäure absorbiren, am besten durch Aufsteigen in einem kleinen, mit der Säure berieselten, bleiernen Kolksturm. In den Kammern findet die Verdichtung nur durch Luftkühlung statt; man kann dieselben jedoch auch mit einem Mantel zur Wasserkühlung versehen. Man nimmt so viele Operationen hinter einander vor, bis sich eine hinreichend dicke Kruste gebildet hat, die man von außen mit Hammerschlägen lockert und dann nach Deffnung der Thüren vollends losbricht. Zu dick darf man die Kruste nicht werden lassen, weil sonst die Luftkühlung ungenügend wirkt und das Salz zu fest und zu schwer ablösbar wird.

Fig. 80.



Eine passende Disposition, s. Fig. 80, ist die von fünf Retorten *a*, 0,5 m im Durchmesser, 2 m lang, durch ein Feuer *b* geheizt, mit zwei Verdichtungskammern *B* und *C*, jede 2,5 bis 3 m lang und breit und 2 m hoch. Die Retorten können alle acht Stunden neu beschickt werden. Man bringt in den Deckeln derselben eine durch ein Loch gehende Stütze zum Umrühren der Mischung während der Operation an, und sorgt natürlich dafür, daß die Retorten immer abwechselnd beschickt werden. Ein solcher Apparat kann 14 Tage gehen, ehe man die Kammern zu befahren braucht, bei welcher Arbeit die Arbeiter sich mit Essig getränkte Schwämme vor Mund und Nase binden. Man muß während der Arbeit darauf sehen, daß sich die Verbindungsrohre *c* und *d* zwischen den Retorten und Kammern nicht verstopfen.

Im Boden der Condensationskammern befindet sich ein Rohr zum Abfließen von ein wenig gesättigter Ammoniumcarbonatlösung, welche sich in Folge

der meist überschüssig vorhandenen Feuchtigkeit bildet; auch entweicht hier ein wenig Dampf.

Das bei der ersten Operation entstandene Hirschhornsalz ist noch immer sehr unrein, wenigstens wenn man dazu rohes schwefelsaures Ammoniak verwendet hat; es ist dann durch theerige Substanzen braun gefärbt und kommt bisweilen als Ammonium carbonicum pyro-oleosum in den Handel. Auch enthält es meist etwas mitgerissene Kreide oder Gyps. Nach Divers (S. 106), der jedoch nur im kleinen Maßstabe arbeitete, hat dieses Product nicht die Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks, da während der Destillation kein Ammoniak entweicht, sondern ist vielmehr neutrales Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , oder vermuthlich eher carbaminsaures Ammoniak,  $(\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)$ ; bei undichten oder warmen Vorlagen wird jedoch ein saures Carbonat gebildet und das letztere, das heißt das käufliche Salz, entsteht stets beim Umsublimiren des ersten Productes. In Lunge's Laboratorium angestellte Versuche haben die Behauptung von Divers durchaus bestätigt.

Reist wird das erste Product durch Umsublimiren in das gewöhnliche, in schön weißen, faserigen, durchscheinenden Kuchen von 50 mm Dicke erscheinende Salz verwandelt. Dies geschieht fast kostenlos durch die von dem Retortenofen abziehende Wärme, welche unter einer Reihe von eisernen, mit cylindrischen bleiernen Hüten bedeckten Kesseln *D* hinzieht; in diese bringt man das rohe Salz mit ein wenig Wasser, ohne welches das reine Salz nicht durchscheinend ausfällt, und gewinnt das letztere als Sublimat in den bleiernen Aufsätzen. Bisweilen setzt man die Kessel nicht dem directen Feuer aus, sondern stellt sie in ein gemeinschaftliches Wasserbad, welches ebenfalls durch das abgehende Feuer des Retortenofens geheizt wird; eine Temperatur von  $70^\circ$  genügt zur Resublimation, und es ist vorthellhaft, diese nicht zu überschreiten, weil das Salz dann schöner ausfällt und weniger Verlust durch Verflüchtigung stattfindet. Die Bleihüte macht man am besten so, daß man eine Bleitafel zu einem Cylinder von etwa 30 cm Durchmesser und 75 cm Höhe zusammenlegt, oben mit einer Bleiplatte bedeckt und die Fugen mit Papier verklebt. Nach beendigter Sublimation reißt man die Papierstreifen ab, rollt das Blei aus einander und kann so den Salzkuchen ohne Weiteres herausnehmen.

Ein anderer Umsublimirungsapparat <sup>1)</sup> besteht aus einer Eisenpfanne von 0,75 m unterer und 0,6 m oberer Breite, 5 m Länge und 0,75 m Höhe, in deren Deckel acht 0,30 m weite Löcher angebracht sind, auf denen 0,75 m hohe conische Bleihüte sitzen. Man kann in diesen 14 Tage arbeiten, ehe man die Operation unterbricht und die Hüte abnimmt, welche durch Klammern oder Reile zusammengehalten werden. Nach dem Lösen der letzteren kann man die Salzmasse herausnehmen, die außen gut abgeschabt werden muß, wo sie an dem Blei angehasen hatte. Man verpackt sie meist in Steinfrüden. In dem Eisengefäße bleibt Flüssigkeit zurück, welche man für die nächste Operation größtentheils zurückläßt.

<sup>1)</sup> Bell, Chem. News 12, 303.

Die verschiedenen im Handel gefundenen Qualitäten von weißem kohlen- saurem Ammoniak scheint man durch mehr oder weniger schnelles Erhitzen und durch Zusatz von mehr oder weniger Wasser zu der Beschickung zu erzielen.

Es liegt auf der Hand, daß das gewöhnlich beschriebene Verfahren zur Darstellung von Hirschhornsalz kein ganz rationelles ist. Da in letzterem die Hälfte mehr Kohlensäure als in neutralem Salze (nach Divers  $1\frac{1}{2}$  mal so viel) enthalten ist, nach den Versuchsbedingungen aber nur Kohlensäure hin- reichend für letzteres vorhanden sein kann, so muß ein großer Theil des Am- moniak's in unverbundenem Zustande fortgehen. Man könnte dem sicher ab- helfen, wenn man in die Verdichtungskammern Kohlensäure leitete, welche sogar im Ueberschusse der Bildung des gewöhnlichen Hirschhornsalzes nicht im Wege steht (S. 106).

Nach den a. v. S. erwähnten Versuchen von Divers würde es scheinen, daß das rohe Salz in Wirklichkeit das neutrale kohlen-saure Ammoniak wäre, welches erst beim Umsublimiren in „käufliches“ verwandelt wird. Dann würde also der Ammoniakverlust erst in dem letzten Stadium entstehen, und die Kohlensäure sollte erst dann eingeführt werden. Es sollte aber möglich sein, nach Lunge's obigem (schon 1882 gemachten) Vorschlage schon das rohe Salz von der richtigen Zusammensetzung zu erhalten. In der That geschieht dies wenigstens in einer Fabrik.

Man kann übrigens auch durch Sublimiren des Ammoniumbicarbonats (S. 105) das gewöhnliche käufliche kohlen-saure Ammoniak darstellen, wobei eben der Ueberschuß von Kohlensäure nichts schadet.

#### Anderer Methoden zur Fabrikation von kohlen-saurem Ammoniak.

Ein Verfahren von Kunheim & Co. in Berlin beruht darauf, daß man das Gasgemenge gleich von der Destillation des Gaswassers in Conden- sationskammern mit Kohlensäure zusammentreten läßt und dadurch das käufliche Salz gewinnt.

Seidler (D. R.-P. Nr. 26 633) destillirt rohes Gaswasser über Kalk- stein oder Dolomit, wodurch die festen Ammoniaksalze zerlegt werden, so daß das Destillat neben kohlen-saurem Ammoniak nur noch ein wenig Schwefel- ammonium enthält. Man entfernt dies durch Behandlung der concentrirten wässerigen Lösung mit Kohlensäure und stellt das käufliche Salz aus dem nieder- geschlagenen rohen kohlen-sauren Ammoniak durch Sublimation dar <sup>1)</sup>.

F. C. Glaser (E. P. Nr. 5761, 1884) erhitzt Ammoniaksalze mit der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat mit Zusatz von ein wenig Bicarbonat. Die Reaction soll dadurch in vollkommenerer Weise stattfinden (wird zu theuer kommen!).

F. C. Teed <sup>2)</sup> macht auf Grund von im Kleinen angestellten Versuchen einen ähnlichen Vorschlag wie Seidler, nämlich eine Salmiaklösung langsam

<sup>1)</sup> Einzelheiten des Apparates in Dingl. Polyt. Journ. 252, 476. —  
<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 709.



in einem mit kleinen Stücken von Kalkstein gefüllten Thurme herunter laufen zu lassen, während zu gleicher Zeit Dampf unten in den Thurm eingeblasen wird.

Wächter (D. R.-P. Nr. 34 393) bläst einen Strahl von Gaswasser mittelst einer Pumpe in eine rothglühende, mit kohlensaurem Kalk gefüllte Retorte.

Eine früher von Kunheim & Co. ausgeführte Methode bestand darin, Salmiak mit Baryumcarbonat zu sublimiren, um Chlorbaryum als Nebenproduct zu erhalten.

Chatfield<sup>1)</sup> (E. P. Nr. 6151 und 6152, 1888) zerlegt Ammoniumsulfat durch Magnesia, destillirt das Ammoniak in Wasser ab und leitet in die wässerige Lösung im geschlossenen Gefäße Kohlenäure; sobald die Lösung 20° B $\acute{e}$ . zeigt, wird sie unter weiterer Zufuhr von Kohlenäure destillirt und aus dem von Wasserdampf befreiten Destillat das kohlensaure Ammoniak in geeigneten Gefäßen verdichtet.

H. R. Lewis<sup>2)</sup> leitet die Abgase von Kalköfen, Hohöfen oder dergleichen nach vorheriger Reinigung gleichzeitig mit den bei der Destillation ammoniakhaltiger Flüssigkeiten entstehenden Gasgemengen unter eventueller gleichzeitiger Dampfzufuhr in geeignete Condensatoren, in denen sich krystallinische Ammoniakcarbonate niederschlagen, während die entweichenden Ammoniakdämpfe in passender Weise condensirt werden. Die erhaltenen Carbonate werden durch einen Luftstrom von Schwefelammonium und dergleichen befreit, oder gewaschen und getrocknet, wobei gleichzeitig etwa vorhandenes Carbamat in Carbonat übergeführt wird. Durch weitere Einwirkung von Kohlenäure bei Gegenwart von Feuchtigkeit kann das Carbonat in das stabilere Bicarbonat übergeführt werden, was auch unter Freiwerden eines Moleküls Ammoniak durch Ueberleiten eines Luftstromes über das Carbonat gelingt.

Nach den Patenten von C. Kasp<sup>3)</sup> (D. R.-P. Nr. 70 977 und 83 556) kann man reines kohlensaures Ammoniak aus wässerigen Destillationsproducten von fossilen Brennstoffen zc. auf directem Wege gewinnen, wenn man dieselben vor der Destillation durch auf einander folgendes Behandeln mit Zinkcarbonat und Del von Sulfiden und Empyreuma befreit. Die so behandelten Wässer werden dann mit Hilfe eines Dephlegmationsapparates destillirt, dessen Colonne zur Verhütung von Verstopfungen geheizt ist. Die Dämpfe passiren darauf ebenfalls geheizte Thürme mit frisch geglühter Holzkohle, in der die letzten Spuren Empyreuma zurückgehalten werden. Sie können vor der Condensation nochmals durch trockene Soda oder Potasche entwässert werden. Enthält das Gaswasser noch andere Ammoniaksalze, so kann man vor der Destillation noch etwas Soda zusetzen. Das gleichzeitig mit dem Carbonat entweichende Ammoniak wird nach der Condensation des ersteren in besonderen Apparaten aufgefangen.

Man hat auch versucht, die Herstellung von kohlensaurem Ammoniak der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 345. Wagner-Fischer's Jahresber. 1889, S. 394. — <sup>2)</sup> E. P. Nr. 14 618, 1895. Chem. Ind. 1897, S. 199. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, S. 463.

Fabrikation der Ammoniakfoda anzugliedern. Während, wie wir früher (S. 233) gesehen haben, Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlenfaures Ammoniak in kohlenfauren Kalk unter Bildung von Salmiak übergeführt wird, findet in der Wärme gerade die umgekehrte Reaction statt:



Diese Reaction tritt schon beim Erhitzen der Salmiaklösung mit feingepulvertem Kalkstein ein und soll nach de Groussilliers durch Zusatz von Chlormagnesium begünstigt werden. H. Schreib<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß letzteres nicht der Fall und die Umsetzung nicht vollständig ist, auch wenn der kohlenfaure Kalk in großem Ueberschusse vorhanden ist. Sie muß schließlich durch Zusatz von Aetzkalk beendet werden. Der technischen Durchführung des Verfahrens steht der hohe Preis des feinst pulverisirten Kalksteines entgegen, den man aber unter Umständen durch den Kalkschlamm von der Caustifirung der Soda vorthellhaft ersetzen könnte. Aus der Lösung ließe sich dann das Ammoniumcarbonat in geeigneten Apparaten abtreiben.

Nach W. Hempel<sup>2)</sup> kann man das kohlenfaure Ammoniak ebenso wie den Salmiak (S. 241), welche in der Technik meist in Pulverform gewonnen werden, ohne sie nochmals umkrystallisiren zu müssen, um den Anforderungen der Käufer zu genügen, in steinharte Stücke pressen, wenn man sie in hydraulischen Pressen zwischen 50 und 100° einem starken Drucke aussetzt; der Vorgang ist dabei ähnlich der Regelation des Eises.

Das reine kohlenfaure Ammoniak (vergl. dessen Eigenschaften, S. 104) ist rein weiß und auf frischem Bruche glänzend und durchscheinend, bedeckt sich aber an der Luft bald durch Entweichen von Ammoniak mit einem feinen Staube von doppelt kohlenfaurem Ammoniak. Es soll sich beim Erhitzen vollständig und ohne empyreumatischen Geruch verflüchtigen; theerige Stoffe verathen sich auch durch bräunliche Farbe der Lösung des Salzes in Wasser. Das für analytische Zwecke bestimmte Salz soll nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure nicht mit Silbernitrat auf Chlor, oder mit Barytsalz auf Schwefelsäure reagieren. Kalk wird durch einen fixen Rückstand und durch oxalsaures Ammoniak angezeigt; Blei (das am meisten bei dem für die Bäckerei dienenden Salze zu vermeiden ist) am besten durch Schwefelwasserstoff. Nicht selten finden sich unterschwefligsaure Salze, welche man durch Auflösen in Essigsäure und Zusatz von Silbernitrat, wobei ein weißer, nach einigen Augenblicken schwarz werdender Niederschlag entsteht, nachweisen kann.

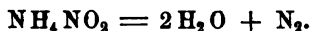
Vermendet wird dieses Salz im Großen namentlich in der Fabrikwäsche der Wolle, in der Färberei, zur Darstellung von Backpulvern, in der Medicin, als Riechsalz u., wozu vielfach auch das Ammoniumbicarbonat verwendet wird.

Bezüglich der Ein- und Ausfuhrzahlen für kohlenfaures Ammoniak und die Preisverhältnisse desselben in Deutschland in den Jahren 1893 bis 1897 vergl. S. 48.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 211. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 21, 897.

### 5. Salpétrigsaures Ammoniak.

Dieses Salz findet sich nach heftigen elektrischen Entladungen in der Luft; es wird erhalten durch doppelten Umsatz zwischen Bleinitrit und Ammoniumsulfat als unbedeutlich krystallisirte, luftbeständige Salzmasse. Bei langsamem Erhitzen zerfällt es glatt in Stickstoff und Wasser:



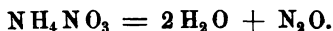
Beim raschen Erhitzen auf 60 bis 70° oder durch Schlag verpufft das Salz mit explosionsartiger Heftigkeit.

Zur industriellen Gewinnung des salpétrigsauren Ammoniaks hat Carez<sup>1)</sup> folgendes Patent entnommen: Baryumsulfat wird auf bekannte Weise zu Sulfid reducirt, die Schmelze ausgelaugt und die Lösung mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge Natriumnitrit versetzt. Die Mutterlange der nach dem Eindampfen erhaltenen Krystalle von salpétrigsaurem Baryum wird mit Schwefel geflocht, um das vorhandene Barythydrat in Sulfthydrat überzuführen, welches dann gleichfalls mit Nitrit umgesetzt wird. Das bei der Umsetzung des Baryumnitrits mit schwefelsaurem Ammoniak erhaltene Baryumsulfat wird wieder zu Sulfid reducirt und kann diesen Kreislauf beliebig oft durchmachen.

Das Ammoniumnitrit findet in Folge seiner brisanten Wirkung Verwendung in der Sprengstofftechnik, sowie auch zur Herstellung hohler, mit Gas gefüllter Gummibälle (nach einem sinnreichen Verfahren von Edgar Herbst) in der Gummivaarenfabrikation.

### 6. Salpetersaures Ammoniak.

Schon von Glauber dargestellt und unter dem Namen Nitrum flammans beschrieben worden. Es krystallisirt bei langsamem Verdampfen seiner Lösung in rhombischen Prismen; beim Einkochen derselben erhält man es als faserige Krystallmasse. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es in der Hälfte seines Gewichtes Wasser, beim Erwärmen noch leichter löslich. Bekannt ist seine Anwendung zu Kältemischungen: beim Auflösen von 60 Thln. Salz in 100 Thln. Wasser tritt Temperaturerniedrigung auf — 13,6° ein, bei Anwendung von Wasser von 0° sinkt die Temperatur auf — 16,7°, bei welchem Punkte auch die Lösung gefriert. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Es schmilzt leicht beim Erwärmen und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen glatt in Wasser und Stickoxydul:



Zur Zeit, als das Stickoxydul (Lachgas) als Betäubungsmittel statt Chloroform in der chirurgischen und namentlich zahnärztlichen Praxis eine Rolle spielte, wurden große Mengen salpetersaures Ammoniak auf Stickoxydul verarbeitet, welches nach der Reinigung in stählernen Cylindern, wie man sie auch zum Transporte flüssiger Kohlensäure oder verdichteten Ammoniaks (S. 155) verwendet, comprimirt wurde.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 48 278.

Wirft man salpetersaures Ammoniak auf eine rothglühende Platte, so verpufft es mit gelbem Lichte und schwachem Geräusche in Stickstoff, Wasser und Stidoxyd. Nach Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> läßt sich das Salz auch durch Knallquecksilber zur Explosion bringen. Ein Zusatz von Stoffen, welche für sich allein zu explodiren vermögen, erhöhen die Brisanz. Das salpetersaure Ammoniak findet daher sehr ausgedehnte Verwendung in der Sprengstofftechnik, und zwar zur Herstellung der sogenannten Sicherheitsprengstoffe. So ist z. B. Bellit ein Gemenge von 4 Thln. salpetersaurem Ammoniak und 1 Thl. Dinitrobenzol. Die Wirkung derartiger Sprengstoffe ist eine äußerst heftige.

Gerlach hat folgende Tabelle über das specifische Gewicht der Lösungen von salpetersaurem Ammoniak bei 17,5° gegeben:

Vol.-Gew.	Procent- gehalt	Vol.-Gew.	Procent- gehalt
1,0000	0	1,1790	40
1,0425	10	1,2300	50
1,0860	20	1,2835	60
1,1310	30		

Interessant ist auch, daß festes, salpetersaures Ammoniak unter Verflüssigung begierig Ammoniakgas absorbirt. Nach E. Divers<sup>2)</sup> und M. Raoult<sup>3)</sup> absorbiren 100 g des trockenen Salzes bei 760 mm Druck:

Temperatur- grade	Abсорbirtes NH <sub>3</sub> Gramm	Aggregat- zustand	Temperatur- grade	Abсорbirtes NH <sub>3</sub> Gramm	Aggregat- zustand
- 10	42,50	flüssig	+ 29	20,90	fest
0	35,00	"	30,5	17,50	"
+ 12	33,00	"	40,5	6,00	"
18	21,50	"	79	0,50	"
28	23,50	fest			

Nach einem Patente von Burghardt<sup>4)</sup> werden zur Herstellung des Ammoniumnitrats äquivalente Mengen der Lösungen von Bleinitrat und Ammoniumsulfat gemischt, die Flüssigkeit vom schweren Niederschlage getrennt und eingedampft. Nach einem späteren Vorschlage<sup>5)</sup> soll man die Lösung des Bleinitrats mit wässrigem Ammoniak fällen, oder dieselbe mit Ammoniakgas behandeln; das entstehende weiße Bleihydroxyd läßt sich leicht in Chromgelb überführen.

<sup>1)</sup> Réc. trav. chim. Pays-Bas 10, 127; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 499. — <sup>2)</sup> Chem. News 27, 37. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 76, 1261. — <sup>4)</sup> E. P. Nr. 8841, 1889. — <sup>5)</sup> E. P. Nr. 5442, 1890.

1875 hat sich Gerlach<sup>1)</sup> die Anwendung des Ammoniakfodaprocesses auf die Fabrication von salpetersaurem Ammoniak patentiren lassen. Das Verfahren ist indessen praktisch nicht brauchbar, weil die Reaction ganz unvollständig ist. Vergl. auch das später zu besprechende Patent von Fairley, S. 258.

Zur fabrikmässigen Gewinnung des salpetersauren Ammoniaks trennt man nach dem D. R.-P. Nr. 48705 von C. Roth die Umsetzungsproducte zwischen Ammonsulfat und Alkalinitrat durch Alkohol. C. Roth<sup>2)</sup> hat später gefunden, daß man den Alkohol entbehren kann, wenn man auf folgende Weise verfährt: Werden äquivalente Mengen wasserfreien Ammoniumsulfats und wasserfreien Alkalinitrats gemischt und eine Stunde lang auf 160 bis 200° erhitzt, so läßt sich das über dem in fester Form auf dem Boden des Schmelzgefäßes abgesetzten Alkalisulfat befindliche, flüssige Ammoniumnitrat leicht von jenen trennen, entweder durch Absaugen, Ausschleudern auf heizbarer Centrifuge u. dergl.

F. Wenker<sup>3)</sup> setzt gleichfalls äquivalente Mengen von schwefelsaurem Ammoniak und Chilealpeter in Lösung um; die Mischung wird in der Kälte zur Krystallisation gebracht, wobei eine reichliche Ausscheidung von Glaubersalz stattfindet, während eine an salpetersaurem Ammoniak reiche Mutterlauge zurückbleibt, aus welcher durch Kälte Glaubersalz nicht weiter entfernt werden kann. Fügt man zu dieser Mutterlauge etwas Salpetersäure, so bildet sich aus Glaubersalz Natronalpeter und freie Schwefelsäure, und aus der so behandelten Lösung kann man dann durch Kälte das salpetersaure Ammoniak abscheiden. Die Mutterlauge enthält nun neben freier Schwefelsäure Natronalpeter und kann zu neuer Umsetzung wieder benutzt werden.

Nach einem englischen Patente vom 23. Januar 1896 mischt T. Fairley<sup>4)</sup> 132 Thle. Ammonsulfat mit 170 Thln. Chilealpeter, befeuchtet das Gemisch und erhitzt es unter dauerndem Rühren auf eine Temperatur von 108 bis 110°, auf welcher die geschmolzene Masse drei bis fünf Minuten gehalten wird. Die Masse besteht nun der Hauptsache nach aus einem Gemische von Ammoniumnitrat und Natriumsulfat, welche man mit kochendem, denaturirtem Alkohol von 85 bis 93 Proc., welchem  $\frac{1}{2}$  Proc. Ammoniak zugesetzt ist, extrahirt. Letzterer Zusatz soll die Bildung freier, flüssiger (?) Säure verhindern und dadurch die Erzielung eines reinen Productes ermöglichen.

Die alkoholische Lösung enthält Ammoniumnitrat mit einem Gehalte von ungefähr 10 Proc. Natriumnitrat, während der unlösliche, aus Natriumsulfat bestehende Rückstand noch einen Gehalt von ungefähr 8 Proc. Ammoniumnitrat aufweist. Durch einen besonderen Auslaugeproceß wird das aus ersterer erhaltene Ammoniumnitrat gereinigt und letzterem die ihm anhaftenden Mengen von Ammoniumnitrat entzogen.

<sup>1)</sup> Vergl. Lunge, Sodaindustrie, Bd. III, S. 134 u. 139. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 53364 u. 55155; Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 89. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 69148; Chem. Znd. 1893, S. 437; Wagner-Fischer's Jahresber. 1893, S. 386. — <sup>4)</sup> Chem. Znd. 1897, S. 401.

Den Gegenstand eines Patentes desselben Erfinders vom gleichen Tage <sup>1)</sup> bildet ein Verfahren, das sich an den Ammoniakfodaprocess anlehnt. Natriumnitratlösung wird mit einer Lösung von Ammoniumbicarbonat oder mit wässrigem Ammoniak unter Einleiten von Kohlenäure gemischt. Die Trennung der gemischten Nitrate beruht auf der Thatfache, daß bei niedrigeren Temperaturen Natriumnitrat leichter löslich ist, als das entsprechende Ammoniaksalz. Die concentrirte Lösung der gemischten Nitrate wird vom Boden aus in einen cylindrischen Kessel eingeführt, welcher von außen auf ungefähr — 15° abgekühlt ist. Das ausgeschiedene Ammoniumnitrat wird durch Waschen mit kaltem Wasser oder besser einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumnitrat weiter gereinigt. Die von dem Abkühlungsprocess rückständige Flüssigkeit wird benutzt, um neue Quantitäten Natriumnitrat aufzulösen und diese nach dem Ammoniakfodaprocess zu behandeln; die Abkühlung der gemischten Nitrate kann theilweise durch Sättigung der Lösung in einer Operation mit den trockenen Salzen, welche bei der Verdampfung der Lösung der vorigen gewonnen wurden, erfolgen. Auf diese Weise ist unter Umständen eine besondere Kühlanlage entbehrlich.

Zu erwähnen sind hier noch die Verfahren von Wahlenberg, E. P. Nr. 12451, 1889, sowie Groendahl und Landin, E. P. Nr. 1868, 1892. T. Fairley hat alle diese Verfahren auf ihre Brauchbarkeit geprüft, worüber G. Döllner <sup>2)</sup> ausführlich berichtet. Aus diesem Berichte mag hervorgehoben werden, daß es nicht möglich erscheint, ein für die Sprengtechnik genügend reines Ammoniumnitrat, d. h. mit einem Gehalte von unter 0,1 Proc. festen Verunreinigungen, zu erhalten, weder durch Einwirkung von starkem, noch von absolutem Alkohol auf die bei der Reaction von Ammoniumsulfat, =chlorid oder =carbonat auf Natrium= oder Kaliumnitrat erhaltenen Salzgemenge. Bei schwächerem Alkohol ist der Gehalt an Verunreinigungen ein noch größerer.

E. Craig <sup>3)</sup> benutzt die lösende Kraft flüssigen Ammoniaks oder höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit zur Trennung des Gemisches von Ammoniumnitrat und Kalium= oder Natriumsulfat. Ein Gemisch von Kali- oder Natronsalpeter mit schwefelsaurem Ammoniak wird mit einer genügenden Menge Wassers versetzt, um eine doppelte Umsezung zu ermöglichen. Die Mischung wird unter gutem Umrühren in einem Rührwerke getrocknet und die heiße, teigartige Masse auch während des Abkühlens gut durchgerührt, so daß sie in ein feines Pulver zerfällt, welches in einem geeigneten Apparate mit Ammoniak behandelt wird, wobei das Ammoniumnitrat in Lösung geht, während Kalium= oder Natriumsulfat, sowie die unzersezten Mengen von Salpeter und Ammoniumsulfat, im Rückstande bleiben.

Zur Ausführung des Verfahrens dient der folgende Apparat (Fig. 81): Ein luftdichtes Gefäß *a*, welches ein Filter *b* enthält, wird mit der erwähnten

<sup>1)</sup> E. P. Nr. 1686, 1896; D. R.-P. Nr. 97400; Chem. Znd. 1897, S. 401; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 417. — <sup>2)</sup> Chem. Znd. 1897, S. 501. —

<sup>3)</sup> E. P. Nr. 5815, 1896; D. R.-P. Nr. 92172; Chem. Znd. 1897, S. 401 u. 444; Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 570.

staubförmigen Mischung gefüllt und diese mit stärkster Ammoniakflüssigkeit oder flüssigem Ammoniak digerirt. Letzteres befindet sich in dem Cylinder *l* und wird von einem passenden Apparate erzeugt. Je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Behandlung stattfindet, desto niedriger ist der Druck im Apparate und desto reiner fällt das entstehende Product.

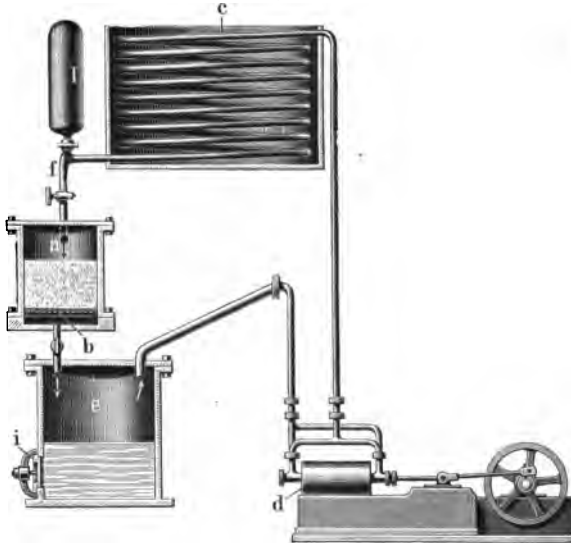
Das Filtrat kann bis zu 80 Proc. Ammoniumnitrat enthalten, es ist aber vortheilhafter, nur bis zu einem Gehalte von 50 bis 60 Proc. zu arbeiten, weil sonst die Lösung leicht auch andere Salze aufnimmt, welche das Product verunreinigen; es muß deshalb das Ammoniak im Ueberschusse angewendet werden. Die entstehende Flüssigkeit läßt man durch das Druckfilter *b* in ein Gefäß *e* ablaufen.

Mitteltst der Saugpumpe *d* wird das flüchtige Ammoniak aus dem Gefäße *e* abgesaugt, im Kühler *c* verflüssigt, worauf es durch das Rohr *f* wieder nach dem Gefäße *a* gelangt, um neue Mengen von Ammoniumnitrat zu lösen. Dieser Kreislauf des Auslaugeprocesses wird so lange fortgesetzt, bis die Masse in *a* erschöpft ist.

Aus dem Rückstande in *a* kann man dann das Ammoniak durch Absaugen unter Erwärmung wiedergewinnen. Das Ammoniumnitrat, welches im Gefäße *e* nach der Abtreibung des Ammoniaks zurückbleibt, findet sich als weiße Masse am Boden vor, welche durch das Mannloch *i* geholt werden kann. Die in Folge Verdampfung des Ammoniaks entstandene Kälte wird zur Condensation neuer Mengen von Ammoniak ausgenutzt. Die zur Ausführung des Verfahrens dienenden, wegen des hohen Druckes sehr starkwandigen Kessel sollten emaillirt, oder verzinnt, oder mit Aluminium überzogen sein.

Nach R. Lennox<sup>1)</sup> werden 17 Thle. Natriumnitrat und 13 Thle. Ammoniumsulfat in getrocknetem Zustande innig mit einander gemischt und in eine geschlossene Retorte gebracht, welche mit einem Condensator und einem Scrubber in Verbindung steht. Die ganze Apparatur wird durch ein Saugstrahlgebläse in ein Vacuum von passender Stärke versetzt und die Retorte

Fig. 81.



<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 96689; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 319.

dann so stark erhitzt, daß das sich bildende Ammoniumnitrat überdestillirt; die Dämpfe desselben werden in einem Condensator niederge schlagen, welcher mit einem Scrubber in Verbindung steht, an welsch' letzterem der Saugstrahlapparat functionirt.

Während der Destillation hat man dafür Sorge zu tragen, daß der Retorteninhalte nicht über  $230^{\circ}$  erhitzt wird und daß namentlich der obere Theil der Retorte, welcher mit dem gasförmigen Ammoniumnitrat, sowie mit den Producten seiner Dissociation angefüllt ist, nicht überhitzt wird. Bei ungefähr  $200^{\circ}$  destillirt das Ammoniumnitrat über und läßt das nicht flüchtige Natriumsulfat in der Retorte zurück. Der Condensator besteht aus Röhren von Thon oder einem anderen, von den Producten nicht angreifbaren Stoff. Die Retorte kann aus Eisen hergestellt sein. Man kann das Vacuum unbeschadet der Beständigkeit des Ammoniumnitrats so hoch als nur möglich treiben. Das während des Processes entstehende Stidoryd wird am Auspuff des Saugstrahlapparates aufgefangen und verflüssigt.

Den Scrubber besücht man zweckmäßig mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat oder einer anderen Flüssigkeit, welche im Stande ist, die aus der Dissociation des Ammoniumnitrats etwa entstehenden Dämpfe von Salpetersäure und Ammoniak zu absorbiren, so daß kein Verlust entsteht. Um ein Verstopfen des Condensators durch festes Ammoniumnitrat zu verhindern, kann man durch denselben während der Condensation einen Dampfstrahl leiten.

Durch eine Redestillation des erhaltenen Ammoniumnitrats im gleichen Apparate und unter den gleichen Bedingungen läßt es sich in vollkommen reiner Form gewinnen.

Garroway (E. P. Nr. 7066, 1897) will die Fabrication des salpetersauren Ammoniaks mit derjenigen des Natronwasserglases vereinigen. Er erhitzt Chilealpeter mit Kieselsäure unter Zufuhr von Dampf. In einem Condensator wird zuerst ein Theil der Salpetersäure gewonnen, das übrige Gas aber in Plattenthürmen Ammoniakdämpfen entgegengesüht. Das zuletzt noch etwa entweichende Ammoniak wird durch Schwefelsäure zurückgehalten und das zurückbleibende Alkalisilicat in bekannter Weise aufgearbeitet.

Nach Johnson <sup>1)</sup> (Schwed. Pat. Nr. 8944, 1897) führt man saures Calciumphosphat durch Ammoniumsulfat und Ammoniak in Ammoniumphosphat über und convertirt dieses mit Chilealpeter zu Ammoniumnitrat und Phosphorsalz. Das unreine Ammoniumnitrat wird durch Waschen mit Alkohol und Ammoniak gereinigt und schließlich mit salpetersaurem Kalk behandelt etc.

Die Anforderungen, welche die Sprengstofftechnik an die Reinheit des zu verwendenden Ammoniumnitrats stellt, dessen sie sich schon seit ungefähr zehn Jahren in ausgedehntestem Maße bedient, sind sehr hohe. Da ein Sicherheits-sprengstoff für den Gebrauch in Bergwerken nach der Explosion keine festen Bestandtheile zurücklassen darf, so macht ein Gehalt von nur 1 bis 2 Proc. an festen Verunreinigungen das Präparat für diese Zwecke schon unbrauchbar. Bei der ungemein großen Löslichkeit des salpetersauren Ammoniaks in Wasser

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1897, S. 527.



und auch in Alkohol ist es begreiflich, daß seine Herstellung im Zustande so großer Reinheit auf dem Wege der doppelten Umsetzung nur schwierig gelingt.

### 7. Phosphorsaures Ammoniak.

Das einbasische Salz der Orthophosphorsäure,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , krystallisirt tetragonal, isomorph mit dem entsprechenden Kalisalze und ist schwerer löslich als die beiden folgenden. Das zweibasische,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , krystallisirt monoklin und verwittert an der Luft unter Abgabe von Ammoniak; es findet sich natürlich in Guanolagern. Das dreibasische Salz,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; krystallisirt nur aus ammoniakalischer Lösung und giebt gleichfalls an der Luft Ammoniak ab.

Sowohl das saure Ammoniumphosphat,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , als auch das intermediäre Phosphat,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , sind neuerdings Handelsproducte geworden <sup>1)</sup>.

Nach Lagrange <sup>2)</sup> werden diese Salze aus Superphosphat gemacht, welches in der üblichen Weise durch Behandlung von Phosphoriten mit Schwefelsäure dargestellt worden ist. Man laugt die aufgeschlossene Masse in methodischer Weise mit Wasser unter Beihülfe eines Dampfstromes aus und erhält so Laugen von 25° Bé. Der hauptsächlich aus Gyps bestehende Rückstand wird weggeworfen. Die Lösung enthält freie Phosphorsäure, Monocalciumphosphat, Calciumsulfat und etwas freie Schwefelsäure. Man entfernt erst die letztere durch ein wenig kohlensauren Baryt; der ausfallende schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und kann als Permanentweiß verwerthet werden. Das Filtrat, welches jetzt nur noch freie Phosphorsäure, saures Calciumphosphat und ganz wenig saures Baryumphosphat enthält, wird durch Ammoniak in geringem Ueberschusse neutralisirt. Dieses schlägt allen Kalk als basisches Phosphat nieder, welches man wäscht und gemischt mit Phosphorit wieder zur Darstellung von Superphosphat verwendet. Die filtrirte Lösung enthält das saure Ammoniumphosphat und zeigt 20° Bé. Sie muß diese Concentration haben, um die Fällung des intermediären Ammoniumphosphats auf folgendem Wege zu ermöglichen. Man mischt allmählig obige Lauge mit Salmiakgeist von 0,921 specif. Gew. in kleinen Gefäßen, im Verhältnisse von 1½ Aequivalent  $\text{NH}_3$  auf 1 Aequivalent  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ . Das  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  scheidet sich sofort als krystallinische Masse aus; aber man muß geschlossene Gefäße anwenden, um das Entweichen von Ammoniak zu hindern, welches um so eher eintreten kann, als die Reaction mit Temperaturerhöhung verbunden ist. Nach der Abkühlung bildet der Inhalt der Gefäße einen dicken Teig, welcher der hydraulischen Pressung unterworfen wird. Die Mutterlauge kehrt in die Ammoniakfabrikation zurück; die Presskuchen bestehen aus Diammonium-Phosphat und gehen in die Zuckerrfabriken, welche das Reinigungsverfahren von Lagrange anwenden.

<sup>1)</sup> Vergl. Th. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 478 und J. G. Vogel, ibid. 1891, S. 568. — <sup>2)</sup> Vincent, Ind. des prod. ammoniacaux, p. 104.

### 8. Chromsaures Ammoniak.

Man kennt drei Stufen der Verbindung von Chromsäure mit Ammoniak: das einfach chromsaure Salz,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ , das Dichromat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , und das Trichromat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ . Nur die beiden letzten Salze haben größere Bedeutung gleichfalls in der Sprengstofftechnik erlangt. Das Dichromat bildet große, granatrothe Krystalle des monoklinen Systems, welche leicht in Wasser löslich sind. An einem Punkte entzündet, pflanzt sich die Zersetzung des Salzes unter lebhafter Feuererscheinung rasch durch die ganze Masse fort unter Hinterlassung von grünem Chromoxyd.

Das Trichromat entsteht aus dem vorigen durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure. Es bildet dunkelrothe, in Wasser sehr leicht lösliche und dabei in Dichromat und Chromsäure zerfallende, rhombische Säulen, die sich bei 110 bis 120° schwarzbraun färben und bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von schwarzem Chromoxyd lebhaft verpuffen.

Die United States Smokeless Powder Company<sup>1)</sup> stellt das Ammoniumchromat oder -dichromat durch doppelte Umsetzung zwischen Natriumchromat oder -dichromat und Ammoniumpicrat her. Die möglichst concentrirten Lösungen der Salze werden vermischt und die Lösung des Ammoniumdichromats von dem sich ausscheidenden, sehr schwer löslichen Alkalipicrat abfiltrirt und zur Trockne verdampft.

Die Salze finden Verwendung zur Fabrication gewisser Sprengmittel, in denen auch ein Theil des ausgeschiedenen Kaliumpicrats enthalten sein darf.

### 9. Essigsaures Ammoniak.

Das neutrale Salz,  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , bildet zerfließliche Nadeln, die schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung auf 55° Ammoniak verlieren und in das saure Salz,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , übergehen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 89° und zerfällt dabei in freies Ammoniak, saures Salz, Wasser und Acetamid. Das saure Salz ist viel beständiger und läßt sich bei 120° unzersezt sublimiren; es ist leicht zerfließlich an der Luft, löslich in Alkohol und bildet mit Alkohol Additionsproducte.

Zur Fabrication des essigsauren Ammoniaks wird nach dem Verfahren von W. Smith<sup>2)</sup> roher, essigsaurer Kalk, wie derselbe bei der Destillation des Holzes als Product von grauer Farbe gewonnen wird, in wenig Wasser gelöst, klar absetzen lassen und von den Verunreinigungen abgehebert. Die klare Flüssigkeit wird mit mehr als der äquivalenten Menge Glaubersalz in starker Lösung vermischt und von dem ausfallenden Gyps abfiltrirt. Die Lösung des Natriumacetats wird eingedampft und das trockene Salz mit Schwefelsäure destillirt; die übergehende Essigsäure wird mit Kalk neutralisirt, die Lösung

<sup>1)</sup> G. P. Nr. 10684, 1894; Chem. Ind. 1895, S. 462. — <sup>2)</sup> G. P. Nr. 18693, 1891; Chem.-Ztg. 1893, S. 504.

eingedampft und das durch Ausfalten gewonnene, reine Calciumacetat mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak auf 60 bis 80° erhitzt. Von dem sich ausscheidenden Gyps wird die reine Lösung des essigsauren Ammoniaks durch Filtriren getrennt.

Nach den E. P. Nr. 16093, 1890 und Nr. 5501, 1891 dient das essigsaure Ammoniak mit Vortheil zur Herstellung von Bleiweiß.

### 10. Oxalsaures Ammoniak.

Das neutrale Salz,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , findet sich fertig gebildet im Peruguano, ist leicht löslich in Wasser (bei 15° in 23,69 Thln.) und dissociirt beim Erhitzen seiner Lösung. Es verliert beim Erwärmen sein Krystallwasser ohne zu schmelzen und liefert in stärkerer Hitze Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Oxamid, Dicyan und Blausäure; technisch ist es ohne Interesse. Das saure Salz,  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , bildet rhombische Prismen, die sich bei 11,5° in 15,97 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser und zerfällt bei 220 bis 230° unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Oxaminsäure. Es findet Anwendung in der Photographie und vornehmlich in der Färberei und dem Zeugdruck.

### S c h l u ß.

#### Nachweisung und Bestimmung des Ammoniaks in freiem und gebundenem Zustande.

Der Nachweis des Ammoniaks in gebundenem Zustande gelingt leicht durch den bekannten Geruch, der sich beim Erhitzen ammoniakhaltiger Substanzen mit Natronlauge entwickelt. Ist dessen Menge gering, so daß sie durch den Geruch schwer zu erkennen ist, so genügt es, zu beobachten, ob sich ein in den Dampf gehaltener Streifen angefeuchteten, rothen Lackmuspapiers bläut, oder ob beim Hineinhalten eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes weiße Nebel von Salmiak auftreten.

Empfindlicher als diese Proben ist Nessler's Reagens (alkalische Kaliumquecksilberjodidlösung), welche in stärkeren Lösungen einen braunrothen Niederschlag, in verdünnten Lösungen eine braune Färbung erzeugt und noch bis zur Grenze von 1 : 1 000 000 eine gelbe Färbung giebt. Nach L. L. de Koninck<sup>1)</sup> verhindert Alkohol den Eintritt der Reaction; dagegen hat Neumann<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß selbst große Mengen von Alkohol die Empfindlichkeit derselben nicht beeinträchtigen, wenn nur das Reagens frisch bereitet und vorschriftsmäßig hergestellt ist.

Die älteren Bestimmungsmethoden des Ammoniaks, namentlich diejenige als Platinsalmiak, werden wohl kaum mehr angewendet. Für reine Ammoniak-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 188. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1893, S. 880.

flüssigkeit genügt das Aräometer; aber dieses läßt selbst hier schon im Stiche, wenn das Ammoniak nicht frei von Salzen ist; dadurch erscheint sein Gehalt niedriger als er ist. In jedem Falle kann man nur sicher gehen, wenn man das Ammoniak wirklich bestimmt, und zwar am einfachsten und sichersten auf alkalimetrischem Wege. Wie wir schon S. 88 gesehen haben, kann dies nicht nur bei freiem, sondern auch bei dem an schwache Säuren (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) gebundenen Ammoniak direct geschehen. Das an starke Säuren gebundene Ammoniak muß erst durch Austreiben, z. B. mit Natronlauge, in freien Zustand versetzt werden. Letzteres ist also die für die Analyse des schwefelsauren Ammoniaks allein taugliche Methode, und es kann hierfür der auf S. 92, Fig. 18, abgebildete Apparat als sehr zweckmäßig empfohlen werden.

Von den Herren Kunheim & Co. in Berlin wird uns folgendes Verfahren als das dort ausgebildete und für durchaus zuverlässig erkannte angegeben. Die sorgfältig gezogene Probe des Ammoniaksalzes wird ganz durchgerieben, vollständig durch ein Sieb von 7 bis 8 Maschen per Quadratcentimeter geschlagen und hiervon eine kleine Durchschnittsprobe genommen. Von dieser werden circa 15 g abgewogen, zu 500 ccm aufgelöst, 50 ccm unfiltrirt in einem 300 ccm fassenden Kölbchen mit circa 15 ccm Natronlauge von 30° Bé. drei Stunden destillirt, das entweichende Ammoniakgas in 50 ccm Halbnormalsäure aufgefangen und mit Halbnormalnatronlauge auf Violet zurücktitirt.

Die Titrirung des freien Ammoniaks resp. das Auffangen des in oben erwähneter Weise ausgetriebenen geschieht mit Normalsäure. Als solche wendet man heute (nachdem die Oxalsäure für diesen Zweck so gut wie allgemein verlassen worden ist) eine  $\frac{1}{1}$ -,  $\frac{1}{2}$ - oder  $\frac{1}{6}$ -Normal-Schwefelsäure oder noch besser Salzsäure an. Zum Einstellen derselben wird am besten chemisch reine Soda verwendet; zum Zurücktitriren eine entsprechende Normal-Kalilauge oder Natronlauge. (Ammoniak ist auch zu verdünnten Normal-Lösungen nicht beständig genug; Barytlösung wird meist nur in agricultur-chemischen Laboratorien angewendet und ist weit weniger bequem als die obigen, ohne irgend entsprechende Vorzüge.) Als Indicator wurde früher allgemein und wird noch heute sehr viel Lackmustrinctur angewendet, doch ist dabei die Kohlensäure aus der Luft störend und daher von den bekannteren Indicatoren Methylorange vorzuziehen. Das Phenolphthalein ist bei Titrirung von Ammoniaksalzen und überhaupt bei Gegenwart von Ammoniak als Indicator ganz ausgeschlossen, wie schon längst bekannt, und im Neueren durch J. S. Long<sup>1)</sup> nachgewiesen, gegenüber H. N. Draper<sup>2)</sup>, der es nur bei Gegenwart von Alkohol ausschließen will.

Ueber Normalsäuren, Indicatoren z. im Allgemeinen vergleiche man die bekannten Lehrbücher; außerdem Lunge's Handb. d. Sodaindustrie, 2. Aufl., II, S. 87 ff., dessen „Taschenbuch für Sodaindustrie“, 2. Aufl. (1892) und „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ (1899, Bb. I, S. 79 ff.)

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 1883, p. 84; Wagner-Fischer's Jahressb. 1889, S. 998.

— <sup>2)</sup> Chem. News 1887, p. 133; Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, S. 17.

Wenig zu empfehlen ist die merkwürdiger Weise früher in Handels- und agriculturchemischen Laboratorien häufig ausgeübte Bestimmung des Ammoniak in Ammoniaksalzen durch Glühen mit Natronkalk nach der Will-Barre[n]-trapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung. Wo sehr viele Bestimmungen der Art zu machen sind, empfiehlt sich eher das Knop'sche Azotometer, Fig. 82. Dieses Instrument benützt die Thatsache, daß eine mit Brom ver-



setzte Lösung von unterchlorigsaurem Natron, oder auch eine solche von unterbromigsaurem Natron, welche aber beide jedenfalls einen großen Ueberschuß von freiem Alkali enthalten müssen, die Ammoniaksalze fast augenblicklich unter Entbindung ihres gesammten Stickstoffgehaltes in Form von Stickstoffgas zersetzen. Man stellt eine solche Lösung dar, indem man 200 g Natronhydrat in 1 Liter Wasser löst und in die möglichst (am besten mit Eis) abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren 25 g Brom einfließen läßt. Diese Lösung hält sich nicht sehr lange, sondern zersetzt sich unter Sauerstoffabgabe.

Fig. 82 zeigt das Azotometer in der von P. Wagner modificirten Form. A ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes, circa 200 ccm fassendes

Glasgefäß, auf dessen Boden das circa 20 ccm fassende Cylinderchen *a* festgeschmolzen ist. Der Hals von *A* ist rauh geschliffen, damit der fest einzubrückende Kautschuckstopfen sich nicht verschieben kann. *B* ist ein Glasgefäß, welches mit ungefähr 4 Liter Wasser von der Zimmertemperatur gefüllt wird, *C* ein hoher mit Wasser und etwas Salzsäure (zur Verhinderung der Pilzbildung) gefüllter Cylinder, durch dessen Holzdeckel die beiden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer gehen. *h* ist ein durch den Hahn *g* mit den Büretten communicirendes Gefäß, welches, so wie die Büretten, mit gefärbtem Wasser gefüllt ist.

Zur Ausführung der Analyse löst man 10 g des Ammoniaksalzes in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser und pipettirt von dieser Lösung 10 ccm = 0,2 g des Salzes in das Cylinderchen *a*. Ferner gießt man 50 ccm der Bromlauge in den äußeren Raum der Flasche *A*, drückt den Kautschuckstopfen fest ein und setzt die Flasche in den Wasserbehälter *B*. Hierauf lodert man den (gefetteten) Glashahn *f* ein wenig, öffnet den Hahn *g* und füllt durch Zusammendrücken der Kautschuckkugel *i* die Büretten *c* und *d*, worauf man durch Ablassen bei *g* den Flüssigkeitsspiegel auf Null einstellt. Nach etwa zehn Minuten drückt man den Hahn *f* fest ein, hält ihn aber offen und wartet, ob innerhalb fünf Minuten der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird *f* nochmals gelodert, wieder fest eingedrückt und wieder fünf Minuten gewartet. Wenn der Flüssigkeitsspiegel auf Null stehen geblieben ist, so hat das Gefäß *A* mit seinem Inhalte die Temperatur des Kühlwassers angenommen. Nun läßt man durch Deffnen des Hahnes *g* etwa 30 bis 40 ccm Wasser abfließen, nimmt *A* aus dem Wasser, neigt es, so daß etwas von der Ammoniaklösung in die Bromnatronlauge fließt, mischt durch Schütteln und wiederholt dies, bis alle Flüssigkeit aus *a* in die Bromlauge gelangt ist und auch durch heftiges Schütteln keine weitere, den Wasserpiegel in *c* beeinflussende Gasentwicklung mehr stattfindet. Hierauf stellt man *A* wieder in das Wassergefäß *B* und wartet 15 bis 20 Minuten, um wieder auf die Temperatur des Kühlwassers zu kommen. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel in *c* und *d* gleich gestellt ist, liest man das Volum des nach *c* übergetretenen Stickstoffs, sowie die Temperatur des in *C* enthaltenen Wassers und den Barometerstand ab. Zu dem in *c* enthaltenen Gasvolum muß jedoch noch eine gewisse Größe addirt werden, welche den in der Bromnatriumlauge absorbirt bleibenden Stickstoff (vielleicht auch eine auf unvollständige Wirkung oder Nebenreactionen zurückzuführende Größe!) repräsentirt. Diese Größe ist für alle Ableesungen von 1 bis 100 ccm von E. Dietrich durch Versuche für den Fall ermittelt worden, daß man mit einer ganz bestimmten Zersetzungslüssigkeit arbeitet, nämlich mit 50 ccm einer Bromnatronlauge von 1,1 specif. Gew., welche 200 mg N entsprechen, und 10 ccm wässriger Ammoniaklösung. Die von Dietrich aufgestellte Correctionstabelle, deren Zahlen also den entsprechenden Ableesungen stets hinzuzubaddirt werden müssen, folgt unten. Man findet aber bei ihrer Betrachtung, daß, abgesehen von den ersten Stellen, bei denen ohnehin die Beobachtungen nicht genau sein können und die bei der Analyse von technischen Ammoniakpräparaten gar nicht in Frage kommen, die Correction für den „absorbirten“

Stickstoff darin besteht, daß das abgelesene Volum um  $2\frac{1}{2}$  Proc. seines Betrages vergrößert wird. Man kann also die Tabelle und auch jene Vergrößerung ersparen, wenn man statt der Größe 0,0012566 g für das Gewicht des jedem Cubiccentimeter N entsprechenden Stickstoffs oder 0,0015259 g  $\text{NH}_3$ , gleich hierbei die nöthige Correctur anbringt und mithin jedes Cubiccentimeter  $\text{N} = 0,001285 \text{ g N}$  oder  $0,001561 \text{ g NH}_3$  setzt.

E. Dietrich's Tabelle für Correction der Ablesungen  
des Azotometers.

Ent- wickelt ccm	Zu addiren ccm	Ent- wickelt ccm	Zu addiren ccm	Ent- wickelt ccm	Zu addiren ccm	Ent- wickelt ccm	Zu addiren ccm	Ent- wickelt ccm	Zu addiren ccm
1	0,06	21	0,56	41	1,06	61	1,56	81	2,06
2	0,08	22	0,58	42	1,08	62	1,58	82	2,09
3	0,11	23	0,61	43	1,11	63	1,61	83	2,11
4	0,13	24	0,63	44	1,13	64	1,63	84	2,13
5	0,16	25	0,66	45	1,16	65	1,66	85	2,16
6	0,18	26	0,68	46	1,18	66	1,68	86	2,18
7	0,21	27	0,71	47	1,21	67	1,71	87	2,21
8	0,23	28	0,73	48	1,23	68	1,73	88	2,23
9	0,26	29	0,76	49	1,26	69	1,76	89	2,26
10	0,28	30	0,78	50	1,28	70	1,78	90	2,28
11	0,31	31	0,81	51	1,31	71	1,81	91	2,31
12	0,33	32	0,83	52	1,33	72	1,83	92	2,33
13	0,36	33	0,86	53	1,36	73	1,86	93	2,36
14	0,38	34	0,89	54	1,38	74	1,88	94	2,38
15	0,41	35	0,91	55	1,41	75	1,91	95	2,41
16	0,43	36	0,93	56	1,43	76	1,93	96	2,43
17	0,46	37	0,96	57	1,46	77	1,96	97	2,46
18	0,48	38	0,98	58	1,48	78	1,98	98	2,48
19	0,51	39	1,01	59	1,51	79	2,01	99	2,51
20	0,53	40	1,03	60	1,53	80	2,03	100	2,53

Das so oder so corrigirte Stickstoffvolum muß auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck reducirt werden. Diese Reduction, bei der man nicht vergessen darf, die Barometerhöhe um die Tension des Wasserdampfes zu verringern und sie auf  $0^\circ$  zu reduciren, geschieht nach der Formel

$$V_1 = \frac{V \times b}{0,76 \times (1 + 0,003665)t'}$$

wobei  $b$  die, wie eben erwähnt, corrigirte Barometerhöhe,  $t'$  die an dem im Wasser von  $C$  befindlichen Thermometer abgelesene Temperatur bedeutet. Erspart oder außerordentlich erleichtert wird die Rechnung durch Tabellen, wie die von Lunge berechneten, an vielen Orten abgedruckten und auch besonders (im Verlage von Fr. Vieweg & Sohn) publicirten Reductionstabellen. Man

kann aber alle Reductionsrechnungen ganz ersparen, wenn man das bekannte Lunge'sche Gasvolumeter anwendet, bei dem die Reduction vor der Ableitung auf mechanischem Wege geschieht. Hierüber vergleiche man Lunge's „Taschenbuch für Sodaindustrie“, dessen „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, Bd. I, S. 130, u. f. w.

Die azotometrische Methode giebt bei sehr sorgfältiger Ausführung und ganz genauer Innehaltung aller Bedingungen zuverlässige Resultate, erfordert aber doch, wie man aus obiger Beschreibung sieht, immerhin ziemlich viel Zeit zur Ausgleichung der Temperaturunterschiede, und ist auch lästig wegen der geringen Haltbarkeit der Bromnatronlauge. Sie eignet sich daher weit mehr zur Bestimmung von kleineren Mengen von Ammoniaksalz in Düngemitteln und dergleichen im fortlaufenden Betriebe von landwirtschaftlichen Stationen, als zu der Analyse von künstlichem Ammoniumsulfat, für welche die oben (S. 264) gegebene Analyse durch Austreiben des Ammoniaks, und Auffangen desselben in titrirter Säure und Rücktitriren den Vorzug verdient.

Die colorimetrischen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks vermittelt der Nessler'schen Lösung werden hier nicht behandelt, da sie für die Analyse von Ammoniakpräparaten nie in Frage kommen. Sie sind nur für die Schätzung von sonst gar nicht bestimmbareren Spuren von Ammoniakverbindungen im Trinkwasser u. f. w. bestimmt. Erwähnen wollen wir nur den Apparat von M. Müller<sup>1)</sup>, welcher sehr wohl zur Betriebscontrole beim Destillationsproceß dienen könnte, da er jeweils in wenigen Minuten den Stand des Abtriebes zu beurtheilen gestattet.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in freiem und gebundenem Zustande vergleiche man auch Lunge's „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, Bd. II, S. 671 ff, wo der Gegenstand ganz eingehend behandelt wird.

---

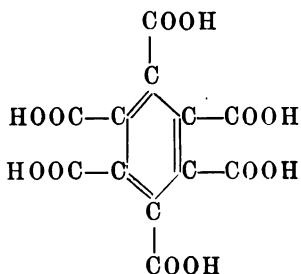
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 245.



## Nachträge zum ersten Bande.

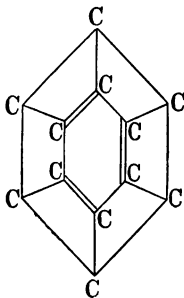
---

Zu S. 4. Constitution der Steinkohle. Bredt<sup>1)</sup> erinnert daran, daß Kekulé die Constitution der Steinkohle durch folgende Thatsache erklärt habe. Bei der Oxydation von amorpher Kohle und Graphit entsteht bekanntlich Benzolhexacarbonsäure (Mellithsäure) von folgender Constitution:



Amorphe Kohle und Graphit gehören daher zu den aromatischen Substanzen, d. h. sie sind Benzolderivate.

Das Element Kohlenstoff muß ein complexes Molecül darstellen; bei Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff besteht das Molecül aus zwei Atomen, sie sind daher gasförmig. Wäre das Molecül Kohlenstoff ebenfalls aus zwei Atomen zusammengesetzt, so würde das voraussichtlich ein gasförmiger Kohlenstoff sein; der Kohlenstoff ist dagegen fest und nicht schmelzbar, er läßt sich verbrennen, jedoch nicht in Dämpfe verwandeln (neuerdings gelingt dies doch im elektrischen Ofen!), weshalb auch das Element nicht aus wenigen Atomen bestehen kann. Aus der Betrachtung der Mellithsäure ergibt sich, daß das Molecül Kohlenstoff aus 12 Atomen besteht, welche wahrscheinlich in folgender Weise angeordnet sind:

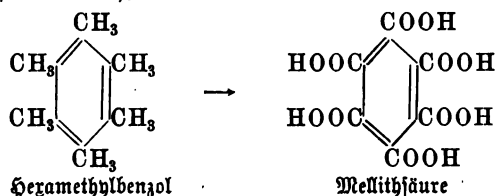



---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 950.

Die Oxydation des Graphits zu Mellithsäure geht dann in der Weise vor sich, daß die Kohlenstoffatome des äußeren Ringes durch Sauerstoffaufnahme in Carboxyle übergeführt werden.

In ganz entsprechender Weise entsteht aus dem Hexamethylbenzol durch Oxydation dieselbe Mellithsäure:

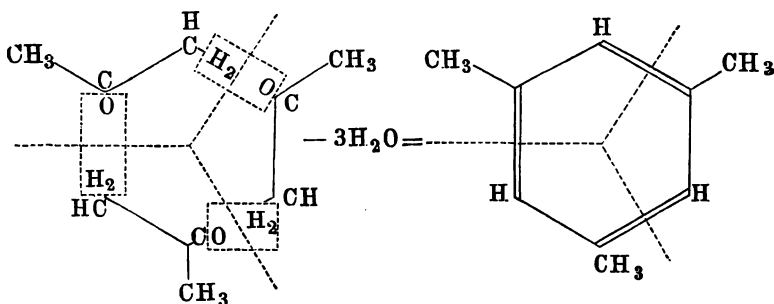


(Mellithsäure ist bekanntlich ein tatsächlicher Bestandtheil der Steinkohle; siehe S. 5 G. L. und F. R.)

Kronberg<sup>1)</sup> weist darauf hin, daß die Bildung der Mellithsäure aus Graphit bei der Oxydation sich bei gewöhnlicher Temperatur, bezw. bei Temperaturen vollzieht, welche bei der Bildung der Steinkohle aus Cellulose zc. nicht in Frage kommen können. Man kann daher weiter nichts schließen, als daß in einem Theile des Moleküls der Steinkohle der Atomcomplex  $C_{12}$  und zwar in Benzolringbildung vorkommt.

F. Fischer<sup>2)</sup> hält die Aufstellung einer Constitutionsformel für die Steinkohle für ausgeschlossen; seiner Zeit habe Kraemer<sup>3)</sup> bemerkt, die Steinkohle bestände aus verschiedenen, hochcondensirten Glycolsäuren, was gewiß für wenige Procente der Steinkohle zutreffen wird. In der Steinkohle haben wir aber zweifellos, gleich wie im Theer, Hunderte der verschiedensten Verbindungen in den verschiedensten Gewichts- und Mengenverhältnissen. Man kann daher bloß versuchen, diese zu trennen, aber von einer Constitution der Steinkohle als solcher kann man wohl nie sprechen.

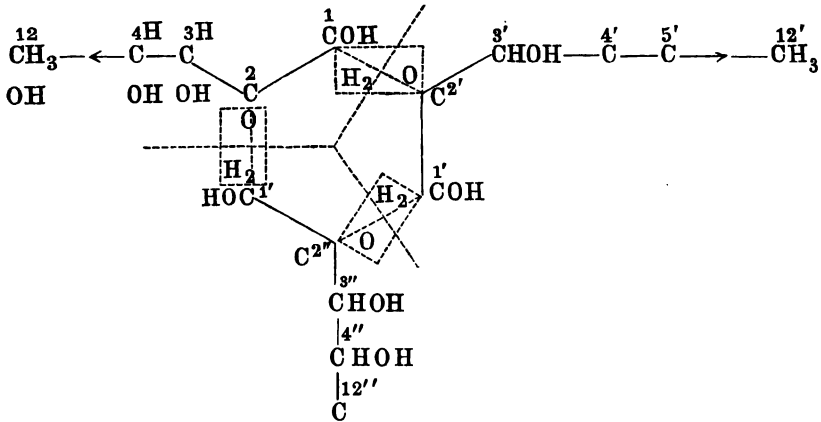
Rußig<sup>4)</sup> denkt sich die Bildung der Steinkohle ähnlich wie diejenige des Mesitylens aus Aceton:



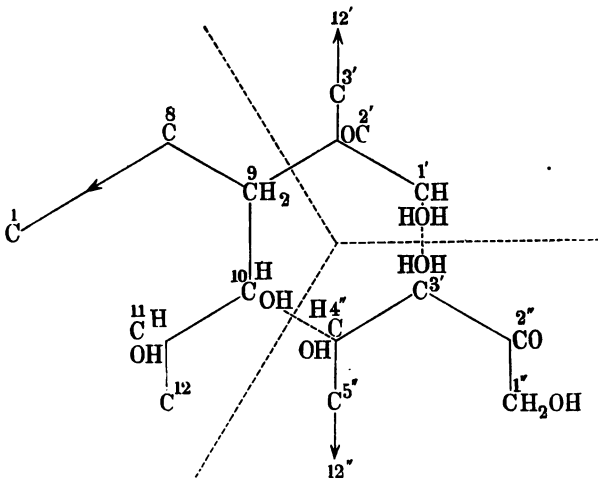
Es treten drei Atome Aceton zusammen und unter Austritt von 3 Mol. Wasser bildet sich das Mesitylen, wie aus obigem Schema hervorgeht. Der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 952. — <sup>2)</sup> Ibid. S. 952. — <sup>3)</sup> Siehe dieses Werk Bd. I, S. 234. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 950.

gleiche Vorgang kann sich bei der Condensation der Cellulose,  $\text{CH}_2 \cdot \text{OHCO} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$  u. bis  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , welche ja gleichfalls Carboxylgruppen enthält, abspielen.



Man gelangt auf diese Weise zu einem Benzolkern, der an drei, sich in Metastellung zu einander befindlichen Plätzen je eine lange Seitenkette besitzt und kann sich nun denken, daß die Condensation zwischen Sauerstoff und Wasserstoff des Nachbarmoleküls einmal am Endstande und das andere Mal in der Mitte vor sich geht, wobei man entweder Körper bekommt, welche, wie der obige, zwischen den Seitenketten noch Hydroxyle enthalten, oder welchen diese fehlen, wohingegen sie mehr Seitenketten aufzuweisen haben. Durch Abspaltung von Wasser und Methan würde daraus weiter die Kohle entstehen:



Nach F. Fischer<sup>1)</sup> ist es nicht angängig, sich die Steinkohle als allein aus Cellulose entstanden zu denken; diese enthalte weder Schwefel noch Stickstoff. Der organische Schwefel und Stickstoff der Kohle sind jedenfalls aus Saftbestandtheilen der untergegangenen Pflanzen entstanden, wodurch die Sache sehr complicirt wird. Nach Demselben<sup>2)</sup> enthalten die Steinkohlen wechselnde Mengen ungesättigter Verbindungen, welche Brom anlagern und ferner Verbindungen, in welchen Brom einen Theil des Wasserstoffs substituirt. Bei der Einwirkung von wässrigem Brom auf Steinkohle konnte er auch das Auftreten von Essigsäure beobachten.

Stahlschmidt<sup>3)</sup> übergoss feingepulverte Eschweiler Steinkohle mit reinem Brom, wusch die erhaltene Masse mit Alkohol und trocknete bei 100 bis 110°. Die Kohle hatte vor und nach der Bromirung folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff . . . . .	87,50 — 47,28
Wasserstoff . . . . .	4,96 — 2,61
Brom . . . . .	— — 45,50
Stickstoff und Sauerstoff . . .	4,13 — 3,88
Asche . . . . .	2,28 — 0,73
Schwefel . . . . .	1,13 — —

Beim Kochen mit Sodälösung gab die Masse 0,7, mit Ammoniak 7,3 und mit Kalilauge 42 Proc. Brom ab; im Kohlen säurestromen erhitzt, begann die Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff bei 200° und bei 360° entwichen je nach der Dauer der Erhitzung 13 bis 21 Proc. Brom als Bromwasserstoff, beim Glühen über dem Bunsenbrenner alles Brom.

Zu S. 6. Kohlenproduction der Welt. Für 1899 wird dieselbe (Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 182) wie folgt angegeben:

Großbritannien . . . . .	202 054 516 Tonnen
Bereinigte Staaten von Nordamerika . . .	196 405 953 "
Deutschland . . . . .	130 928 490 "
Oesterreich-Ungarn . . . . .	35 039 417 "
Frankreich . . . . .	32 439 786 "
Belgien . . . . .	22 075 093 "
Rußland . . . . .	12 862 033 "
Uebrige Länder . . . . .	30 960 712 "

Zusammen 662 820 000 Tonnen.

Zu S. 28. Koksproduction 1899. In Großbritannien werden nach der Schätzung von Thornercroft (Journ. Soc. Chem. Ind.) jährlich 35 Mill. Tonnen Kohlen verkokt, davon 1,1 Mill. unter Gewinnung von Theer und Ammoniak, 1,9 Mill. in Coppé-Defen, 32 Mill. in Bienenkorb- oder rechteckigen Defen.

In den Vereinigten Staaten wurden im Jahre 1899 nach Engin. and Min. Journ. 1900, p. 2 17 549 561 Meter-Tonnen Koks producirt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 949. — <sup>2)</sup> Ibid. S. 764. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 790.

Zu S. 28. Leuchtgas aus Koksöfen. Ueber die erwähnte Anlage zu Everett (New England Gas- and Coke-Company) macht Schniewindt (Journ. f. Gasbel. 43, 53; Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 200) nähere Mittheilungen. Das Werk ist im Betriebe; der Ofenbetrieb ist der beim Hoffmann-Otto-Ofen allgemein übliche, mit Ausnahme des fractionirten Auffangens des Destillationsgases. Zur Heizung dient das von Nebenproducten befreite Armgas. Die beiden Gasfractionen (Reichgas und Armgas) werden in zwei von einander völlig getrennten Systemen von Apparaten gereinigt, doch muß bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Schniewindt betont, daß bei der Güte des im Hoffmann-Otto-Ofen erzeugten Gases, der Menge und vorzüglichen Beschaffenheit des Koks, sowie der größeren Ausbeute an Nebenproducten in Gegenden mit großem Koksbedarf, der Herstellung von Leuchtgas im Koksöfen der Vorzug zu geben sei.

Zu S. 30. Erzeugung von Theer in den Leuchtgasfabriken. Eine Ausschaltvorrichtung für Destillationsgefäße (besonders Gasretorten), deren ganze Bethätigung außerhalb der Apparate liegt und der Betriebsaufsicht stets zugänglich ist, dabei nicht einen einzigen Handgriff mehr erfordert als die seither übliche Einrichtung und die Betriebssicherheit bei der Arbeit ohne Druck mit Tauchungsabluß ganz unabhängig vom guten Willen der Bedienung des Ofens macht, hat E. Besemfelder<sup>1)</sup> construirt. Der Leuchtgastechnik dürfte diese vielseitige und bequeme Ausschaltvorrichtung die Beantwortung der noch offenen Frage, ob es vortheilhafter ist, jedem Ofen seine eigene Vorlage zu geben oder eine gemeinsame Vorlage für eine ganze Reihe von Oefen anzuordnen wesentlich, und wohl zu Gunsten der letzteren Anordnung erleichtern.

Zu S. 52. Benzol und Alkohol aus Koksosengasen. Neuerdings hat Frijsche<sup>2)</sup> den Vorschlag gemacht, nicht allein das Benzol, sondern auch das Aethylen aus Koksosengasen vor ihrer Verbrennung in Form von Aethylschwefelsäure zu gewinnen, aus welcher sich dann auf bekannte Weise Alkohol erhalten läßt. Das benzolfreie, durch Waschen und Trocknen von leicht condensirbaren, harzige und ölige Producte liefernden Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff und Feuchtigkeit befreite Gas wird zur Absorption in Schwefelsäure von 92 Proc. Säurehydratgehalt geleitet, welche nach den Versuchen daraus bis zu 85 Proc. des vorhandenen Aethylens aufnimmt.

Der durch Destillation aus der gebildeten Aethylschwefelsäure erhaltene Alkohol enthält keine wesentlichen Mengen von Propyl- oder Isopropylalkohol oder anderen Verunreinigungen, was sich aus der Destillationsprobe sowohl, wie aus der Ueberführung desselben in Aethyläther ergab. Aus 1 cbm Koksosengas konnten bis 26 g absoluten Alkohols erhalten werden. Schwierigkeiten würde allein die Größe der Apparatur bieten, da für 1 cbm producirtes Gas 12,5 cbm Apparatraum erforderlich sind; durch stärkeres Comprimiren des

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 987. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 1898, S. 27.

Gas es ließe sich allerdings ungefähr die Hälfte dieses Raumes ersparen aber die technischen Schwierigkeiten würden sich vermehren, wozu noch die Kosten für die Compression kämen, welche noch immer recht bedeutend würden, selbst wenn man einen Theil der durch dieselbe aufgespeicherten Energie wieder nutzbar machen würde.

Die Ergebnisse seiner sehr interessanten Versuche faßt Fritzsche in folgende Thatsachen zusammen:

„Das Aethylen von Koksöfen-Schweel- oder ähnlichen Gasen läßt sich vollständig in Form von Aethylschwefelsäure nutzbar machen.

„Die zur Absorption dienende Schwefelsäure kann so weit ausgenutzt werden, als es für die ökonomische Verwendung der Reaction erforderlich ist.

„Die Compression des Gases hat keine so wesentliche Beschleunigung der Aethylenaufnahme durch kalte, concentrirte Schwefelsäure zur Folge, daß sie mit Vortheil auf Gase von geringem Aethylengehalt, wie Koksöfen- und Schweelgase, anzuwenden wäre.

„Bringt man die gefundenen Thatsachen mit den Resultaten der in Nr. 13 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche in Verbindung, woraus hervorgeht, daß man durch Anwendung von erhöhter Temperatur eine Beschleunigung der Absorption mindestens auf das Dreißigfache erreichen kann, ohne Aethylenverluste zu erleiden, so wird man sagen dürfen, daß der Gewinnung von Aethylschwefelsäure aus äthylenhaltigen Gasen, denen das Aethylen ohne Nachtheil entzogen werden darf, keine wesentlichen technischen oder ökonomischen Bedenken entgegenstehen.“

Nach W. Klar<sup>2)</sup> verspricht diese Alkoholquelle den Alkohol sehr billig (pro 10 000 Literproc. = ca. 16 bis 18 Mark) zu liefern, daher scheint es nicht ausgeschlossen, daß dieselbe thatsächlich in Wettbewerb mit den seitherigen Alkoholquellen treten wird. Um eine Vorstellung von der Productionsfähigkeit der deutschen Kokereien an Alkohol nach dem Fritzsche'schen Verfahren zu geben, schätzt er die Tagesproduction von 100 Koksöfen nach den ihm vorliegenden Unterlagen auf 2500 Liter absoluten Alkohol. Nehmen wir weiter mit ihm an, daß die in Deutschland im Betriebe befindlichen circa 15 000 Koksöfen sämmtlich mit Gewinnung der Nebenproducte arbeiten, so würde die deutsche Kokereiindustrie pro Tag (24 Stunden) ca. 375 000 Liter absoluten Alkohol oder pro Jahr (300 Tage à 24 Stunden) ca. 113 500 000 Liter absoluten Alkohol erzeugen können. Da aber von den Koksöfen vielleicht nur ca. 5000 unter Gewinnung der Nebenproducte arbeiten, so würde sich diese theoretisch mögliche Leistungsfähigkeit auf ca. 23 000 000 Liter reduciren.

Zu S. 69. Koksöfen mit Gewinnung der Nebenproducte. Nach E. Jensch<sup>3)</sup> arbeitete man bis 1881 in den oberschlesischen Kokereien hauptsächlich auf Meilerkoks und in Folge seit vielen Jahrzehnten mit hohen Gestezungskosten in Bienenforböfen. Um die genannte Zeit übertrugen

<sup>1)</sup> Chem. Jnd 1897, S. 266. — <sup>2)</sup> Ibid. 1898, S. 271. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 588.

Friedländer in Gleiwitz sowie die Direction der Friedenshütte die Nebenproductenindustrie bei der Kokerei aus Westfalen nach Oberschlesien. Fast sämtliche oberschlesischen Koksöfen, deren Zahl in

1895 . . . . .	18 Systeme,
1896 . . . . .	20 "
1897 . . . . .	25 "
1898 . . . . .	23 "

betrug, die 1897 zusammen über 850 Einzelöfen zählten, waren mit Nebenproductengewinnung eingerichtet. Sie waren vorwiegend erbaut nach dem System Otto-Hoffmann, andere nach Appolt, Collin, Coppé, Du-lait, Sallen, Winged zc.

Verbrauch an Kohle und Production an Koks und Nebenproducten gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

Jahr	Verbrauch an Kohle in Tonnen	Producirter Koks		Gew. Nebenproducte		Gesamtwert der Kokerei- producte Mark
		Tonnen	Werth in Mark	Tonnen	Werth in Mark	
1895	1 619 078	1 113 706	10 409 388	75 890	2 514 768	12 924 156
1896	1 743 390	1 188 344	11 190 053	79 280	1 997 672	13 187 725
1897	1 906 818	1 302 596	13 715 007	96 400	2 771 996	16 487 003
1898	1 979 721	1 347 820	15 353 120	107 710	3 288 717	18 641 837

In dieser kurzen Frist ist also eine Werthsteigerung von 44,4 Proc. eingetreten, woran 14 Kokereianlagen theilhaftig sind.

Zu S. 69. Neuere Patente über Koksöfen mit Gewinnung der Nebenproducte. Eine ausführliche Besprechung der Bauer'schen Patente (S. 70) Nr. 67 275 und 73 701 bezüglich ihrer Resultate und ihres wirtschaftlichen Werthes lieferte Raßner<sup>1)</sup> und müssen wir auf deren Inhalt verweisen.

Zu erwähnen sind ferner noch:

L. Wechselmann, D. R.-P. Nr. 103 508; Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 639.

E. Festner und G. Hoffmann, D. R.-P. Nr. 103 577; Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 639.

Dillon de Micheroux, D. R.-P. Nr. 104 229.

F. Brund, D. R.-P. Nr. 104 864.

E. Otto & Co., D. R.-P. Nr. 105 432; bei diesem Ofen findet eine Trennung der zuerst entwickelten, wasserreichen Gase von den nachfolgenden, trockeneren statt.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1898, S. 993.

- E. Otto & Co., D. R.-P. Nr. 106 959. Der Ofen besitzt eine Einrichtung zur Regulirung des Gasdruckes.  
 Gewerkschaft König Ludwig, Franz. Pat. Nr. 289 383 vom 30. Mai 1899.  
 Coppée, Franz. Pat. Nr. 290 799 vom 13. Juli 1899; Belg. Pat. Nr. 143 801 vom 12. Juli 1899.  
 Hilgenstock, Engl. Pat. Nr. 19 757, 1899.  
 F. W. E. Schniemwindt, Belg. Pat. Nr. 143 472, 27. Juni 1899.  
 F. Brundt, D. R.-P.-A., B. Nr. 24 127, (Cl. 10), 20. Januar 1899.

Zu S. 82. Otto-Ofen mit Gasfeuerung. Ueber die Kokerei der Zechen Mathias Stinnes in Karnap macht Bertelsmann<sup>1)</sup> folgende Mittheilungen von allgemeinerem Interesse. Die vor zwei Jahren von der Firma Dr. E. Otto & Co. in Dahlhausen erbaute Ofenbatterie besteht aus 30 Ofen mit Unterfeuerung und doppelten Wänden, so daß jeder Ofen zwei Heizkammern besitzt. Die Ofen sind 10 m lang und 500 mm breit, nach dem Koksplatz sich auf 600 mm erweiternd. Das Einfüllen der Koksrohlen geschieht entweder durch die in der Decke angebrachten drei Fülllöcher, wobei die Kohle im Ofen von beiden Seiten her planirt werden muß, oder die Kohle wird außerhalb des Ofens in einem Kasten maschinell zusammengestampft und in Form eines Kuchens von der Seite aus in den Ofen geschoben. Jede Beschickung beträgt etwa 7,3 Tonnen Kohle mit 14 Proc. Wasser und braucht 30 bis 32 Stunden zum Verkoken, so daß in 24 Stunden 22 bis 23 Ofen entleert und frisch beschickt werden können. Beim Beschicken mit gestampfter Kohle erhöht sich die Brenndauer ein wenig, was sich aber durch eine entsprechend größere Charge wieder ausgleicht. Das Heizgas wird den Heizkammern von unten durch je acht Bunsenbrenner für die Heizkammer zugeführt und erzeugt direct über den Brennern eine Temperatur von 1300 bis 1400°. Die Feuergase steigen dann senkrecht aufwärts und ziehen oben nach der Mitte, wobei ihre Temperatur um 200 bis 300° fällt. Von der Mitte der Heizkammer werden sie dann unter die Sohle der Koksammer geleitet, von wo aus sie mit ungefähr 1000° Temperatur in einen Abhitzecanal gelangen, welcher durch Abzweigungen vier Einflamrohrkessel (System Humboldt) mit zusammen 400 qm Heizfläche speist. Diese erzeugen täglich noch ungefähr 140 000 kg Dampf von 8 Atm. Spannung, worauf die Gase mit etwa 250 bis 300° in den Schornstein entweichen.

Durch zwei in der Decke angebrachte Steigrohre verlassen die Destillationsproducte die Koksammern und sammeln sich in zwei auf den Ofen liegenden Vorlagen, welche durch eine Entlastungsvorlage mit einander verbunden sind. Am Ende der Batterie vereinigen sich die Vorlagen durch ein Gabelrohr und leiten die Gase zu den Kühlern, während der bereits abgeschiedene Theer durch eine Tauchung in der Vorgrube gesammelt wird. In der aus sechs Luft- und drei Wasserkühlern bestehenden Kühlung sinkt die Temperatur des Koh-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1098.



gasen von 120° auf 30°; in zwei darauf folgenden Vorreinigern giebt es durch Waschen mit schwachem Gaswasser die größte Menge seines Gehaltes an Ammoniak ab, wird hierauf durch Gasfänger in einen Theerscheider (System Audouin und Pelouze, s. Bd. I, S. 44) gedrückt, welchen es völlig theerfrei verläßt, um darauf durch eine letzte Waschung mit schwachem Gaswasser in zwei Gloedenwaschern der letzten Spuren Ammoniaks beraubt zu werden. Das Gas sammelt sich schließlich in einem Gasometer, von wo aus es zur Heizung unter die Defen geführt wird.

Die Abläufe der Kühl- und Waschapparate sammeln sich in gemauerten Gruben, in welchen die Scheidung in Theer und Ammoniakwasser, die durch Pumpen von einander getrennt werden, erfolgt. Ihre Bergung geschieht in drei Hochreservoirs, eines für Theer und je eines für starkes und schwaches Ammoniakwasser. Letzteres dient zur Verieselung der Wäscher bis zu geeigneter Anreicherung, ersteres wird in Feldmann'schen Apparaten (s. Bd. II, S. 185) auf Ammoniumsulfat verarbeitet.

Die zur Verwendung gelangende Koks- und Gasflamkohle in einer Korngröße von 10 mm und darunter; sie enthält 14 Proc. Wasser, 7 Proc. Asche und ihr Stickstoffgehalt beträgt 1,5 Proc., wovon etwas über 50 Proc. in Form von Ammoniumsulfat gewonnen werden. Das Koks- ausbringen erreicht einschließlich der Koksasche 80 Proc., die Theerausbeute 4 Proc., die Gasproduction etwa 30 cbm für 100 kg trockene Kohle. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gases ist:

Kohlensäure . . . . .	2,5 Proc.
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . .	3,5 "
Sauerstoff . . . . .	0,8 "
Kohlenoxyd . . . . .	7,6 "
Methan . . . . .	27,2 "
Wasserstoff . . . . .	50,0 "
Stickstoff . . . . .	8,4 "
	100,0 Proc.

Das Gas hat eine Leuchtkraft von ungefähr 12 bis 15 Hfl. bei 150 Liter stündlichem Verbrauch, einen Heizwerth von 4300 bis 4500 Cal. und benötigt zu vollständiger Verbrennung die 4½- bis 5fache Menge Luft.

Zu S. 106. Semet-Solvay-Koksöfen. Nach dem Eng. and Min. Journ. Oct. 7, 1899, p. 424 lieferten bei der Arbeit im Großen in England 100 Tonnen Kohlen, 70 Tonnen Koks, ferner das Äquivalent von 13 Tonnen Kohlen an Dampf, 4,75 Tonnen Theer, 1,25 Tonnen schwefelsaures Ammoniak und 303 Gallonen Kohbenzol. Die Rechnung zeigt, daß bei den jetzigen Preisen die Nebenproducte 50 Proc. Profit für die auf ihre Gewinnung verwendeten Unkosten ergeben.

Zu S. 128. Verwendung des Delgastheers. Zimmer und Gottstein<sup>1)</sup> destilliren die leicht siedenden Kohlenwasserstoffe desselben ab und

<sup>1)</sup> D. R. : P. Nr. 98071.

setzen zu je 100 kg des rückständigen Theers 500 kg Cement. Sie erhalten dadurch angeblich ein Material von großer Härte und bedeutender Elasticität, welches weder von den Atmosphärlinien, noch von Säuren (?) oder Alkalien angegriffen wird und zum Ausfüllen der bei Eisenconstructions sich ergebenden Eden und Luftfäden dienen soll.

Zu S. 115. Hohofentheer. Ein Verfahren zur Gewinnung der unbenutzt abgehenden Producte aus Hohöfen ließen sich Hartenstein und Weber durch das französische Patent Nr. 273776 vom 8. August 1899 schützen.

Zu S. 129 und 478. Aromatisirung von Mineralölen und Verarbeitung schwerer Theeröle durch Hitze. Nach F. Mefert<sup>1)</sup> werden Mineralöle oder Theeröle geeigneter Zusammensetzung vermittelst eines, eine feine Vertheilung hervorbringenden, Strahlendüsenapparates durch überhitzten Wasserdampf in feuerfeste Retorten eingeblasen, welche mit Chamotte, oder einem sonstigen, eine große Oberfläche bietenden feuerfesten Materiale gefüllt sind und sich in hellrothglühendem Zustande befinden. Die hierbei entstehenden dampf- bezw. gasförmigen Producte werden durch ein Abzugsrohr fortgeführt und entweder auf die übliche Art condensirt, oder durch Absorptionsgefäße geleitet, welche die condensirbaren Bestandtheile zurückhalten, wogegen die nicht condensirbaren Gase in einem Gasometer gesammelt und zur Heizung oder nach stattgehabter Carburirung zur Beleuchtung benutzt werden.

In gleicher Weise werden Mineral- oder Theeröle geeigneter Zusammensetzung vermittelst überhitzten Wasserdampfes derartig auf hellrothglühenden Koks während des Betriebes der Koksöfen eingeblasen, daß beide ein inniges, fein vertheiltes Dampfgemisch bilden, welches in diesem Zustande auf den glühenden Koks einwirkt. Die hierbei entstehenden und abdestillirenden Producte, bestehend zumeist aus Benzol, Toluol, Xylol und höheren Homologen, sowie aus Naphthalin, Phenol zc. und Ammoniak, werden wie oben behandelt. In beiden Fällen kann man zur Gewinnung von Ammoniak dem Dampfgemische eine größere oder geringere Menge von Verbrennungsgasen beimischen.

Zu S. 150. Aromatische Additionsproducte. Ueber die cyclischen Polymethylene des Erdöles, Naphthylene, Naphtene und Terpene hat R. Wischin<sup>2)</sup> eine sehr interessante, ausführliche Abhandlung geliefert, auf deren Inhalt verwiesen werden muß.

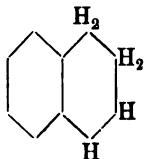
Zu S. 157. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Kohlenwasserstoffe, im Besonderen Benzol und dessen Homologe, will Ch. B. Jacobs (Amer. Pat. Nr. 635 017 vom 17. October 1899, übertragen auf die Ampère Electro-Chemical-Company, East Orange, N. J.) dadurch herstellen, daß er ein Gemisch von feinst pulverisirtem Metallcarbid und einem

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 99254; Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 1117. —

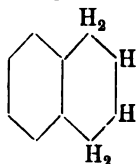
<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 916.

schmelzbaren Metallhydrat in äquivalenten, molecularen Gewichtsmengen in einer Retorte auf eine Temperatur erhitzt, welche zum Schmelzen des Metallhydrats ausreichend ist. Die bei dieser Reaction entwickelten Kohlenwasserstoffe werden in einer Vorlage condensirt. Es ist kaum zu befürchten, daß das auf diesem Wege hergestellte Benzol dem Theer- und Koksosengasbenzol Concurrentz machen wird.

Zu S. 173. Formel des Naphthalindihydrats. Diese ist nicht



wie Bamberger selbst früher angenommen hatte, sondern:



Entsprechend natürlich die der Derivate, vergl. Bamberger und Lodter (Lieb. Ann. 288, 74).

Zu S. 175. Methylnaphthaline. G. Tammann<sup>1)</sup> hat aus Erdölen und Destillationsproducten bituminöser Stoffe (ausgenommen Steinkohlentheer) durch Extraction mit rauchender Schwefelsäure, Crystallisation der Kalksalze und Regeneration der Kohlenwasserstoffe durch Destillation mit Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf außer Naphthalin und den bereits bekannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylnaphthalinen ein neues Dimethylnaphthalin (Siedepunkt 264°), sowie ein Trimethylnaphthalin (Siedep. 290°), von welchen bislang noch keines bekannt war und ein neues Tetramethylnaphthalin (Siedep. 320°) isolirt und durch ihre sulfosauren Baryumsalze, Bromide und Pikrinsäureadditionsproducte näher charakterisirt.

Zu S. 177. Hydrate des Diphenyls. Vergl. hierüber Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, S. 3077.

Zu S. 186. Pyren. Die Auffassung des Pyrens als Combination von Naphthalin mit zwei Benzolkernen ist experimentell in aller Strenge bewiesen worden durch Bamberger und Philip, vergl. Ann. Chem. Pharm. 240, S. 147.

Zu S. 188. Keten. Das Keten ist von Bamberger und Hooker als Methyl-Isopropylphenanthren erkannt worden. Vergl. Lieb. Ann. 229, S. 102.

Zu S. 191. Benzoesäure im Steinkohlentheer. Die Menge der von R. E. Schulze in den Rückständen der Phenolfabrikation aufgefundenen

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 95 579; Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 46.

Benzoesäure im Steinkohlentheer scheint nicht gering zu sein. Neuerdings hat die Actiengesellschaft für Theer- und Erdölindustrie in Berlin ein D. R.-P. Nr. 109 122 vom 8. April 1899, zur Gewinnung von Benzoesäure aus Steinkohlentheer eingereicht.

Nach dem französischen Patente Nr. 287 934 vom 21. April 1899 der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie<sup>1)</sup> wird das Leicht- und Mittelöl des Steinkohlentheers in geeigneten Apparaten so fractionirt, daß man eine möglichst zwischen 160 bis 240° siedende Fraction erhält, wie sie zur Darstellung von Phenol und Kresol benutzt wird. Letztere werden durch Waschen mit Natronlauge von 1,10 specif. Gew. entfernt und das Del in einem doppelwandigen, mit directem und indirectem Dampf heizbaren Kühlgefäße mit Kühler, mit etwa der zweifachen Menge der zur Verseifung des in ihm enthaltenen Benzonnitrils erforderlichen Natronlauge von 1,4 specif. Gew. unter Köhren und Einleiten von Dampf so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht. Diese Operation, welche in wenigen Stunden beendet ist, liefert in der Vorlage die niedrig siedenden Bestandtheile des Oels, sowie darunter gelagert ein ziemlich concentrirtes Ammoniakwasser; im Kühlgefäße bleiben zwei Schichten Flüssigkeit: eine obere, ölige und eine untere, alkalische. Man trennt dieselben auf bekannte Weise und behandelt die letztere mit gasförmiger Kohlenensäure bis zur Sättigung des überschüssigen Natriumcarbonats. Dabei scheiden sich auf der Oberfläche noch geringe Mengen von Phenolen aus, welche von der wasserklaren Schicht abgehoben werden. Letztere repräsentirt eine fast chemisch reine Lösung von benzoesaurem Natron, aus welcher durch Zusatz einer stärkeren Säure die Benzoesäure gefällt wird, welche sich beim Erkalten in schönen weißen Krystallen ausscheidet. An Stelle von Natronlauge können auch andere Alkalien oder alkalische Erden, selbst Kalk, aber wegen der Schwerlöslichkeit ihrer benzoesauren Salze mit weniger gutem Erfolge, verwendet werden.

Zu S. 196. Eisenchloridreaction auf Phenol. Nach D. Hesse<sup>2)</sup> verhindert die Gegenwart von Alkohol das Eintreten der blavioletten Reaction. Peters<sup>3)</sup> hat beim Prüfen dieser Angabe nun Folgendes gefunden: Mengt man je 5 ccm einer 4procentigen alkoholischen Phenollösung mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Wasser, das von 5 : 0 ccm allmählich abgeändert wird bis zu 0 : 5 ccm, und versetzt die einzelnen Proben tropfenweise mit 10proc. wässriger Eisenchloridlösung, so beobachtet man in keiner der Proben eine Blaviolettfröbung. Geht man dagegen von 4procent. wässriger Phenollösung aus, versetzt je 5 ccm nach einander mit einem Alkoholgemisch, das von 3,5 : 1,5 ccm bis zu 0 : 5 ccm varürt wird, so erhält man auf Zutropfen von Eisenchloridlösung eine Violettföbung, die allerdings bei dem Verhältniß 3,5 : 1,5 ccm noch sehr undeutlich ist. Scharf tritt die Reaction bei dem Verhältniß 3,25 : 1,75 ccm ein. Einer wässrigen Phenollösung können also auf 100 Vol.-Theile Wasser 3,19 Vol.-Theile absoluten

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1900, S. 177. — <sup>2)</sup> Siebig's Annalen 1876, 182, 161. —

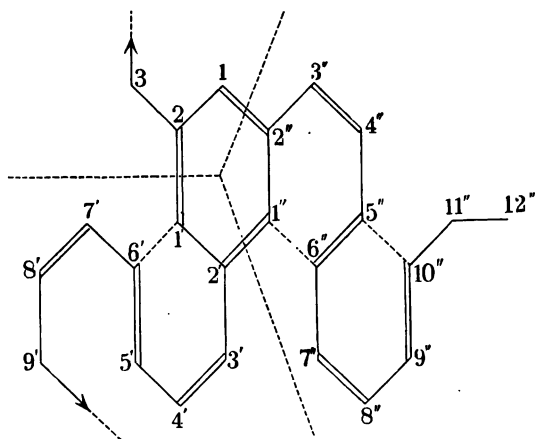
<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 1078.

Alkohols oder auf 100 Gew.-Thle. Wasser 2,53 Gew.-Thle. absoluten Alkohols zugesetzt werden, ohne daß beim Eintropfen von 10 procent., wässriger Eisenchloridlösung die Bildung der blavioletten Färbung verhindert wird. Bei Gegenwart von 3,44 Vol.-Proc. oder 2,73 Gew.-Proc. absoluten Alkohols tritt die Reaction nur noch undeutlich auf. In Lösungen, die noch mehr Alkohol enthalten, bleibt sie vollständig aus.

Zu S. 218. Anilin. In jüngster Zeit wurde das Vorkommen von Anilin neben anderen Basen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von E. Dehler<sup>1)</sup> auch im Braunkohlentheer constatirt.

Zu S. 234. Theorie der Theerbildung. Rußig<sup>2)</sup> findet die von Berthelot gegebenen und von D. Jacobsen, sowie Anschütz weiter ausgebildete Theorie der Theerbildung, wonach die aromatischen Bestandtheile des Steinkohlentheers durch Zusammenschweißen von Acetylen, Allylen und Crotonylen entstehen, wenig wahrscheinlich, da man diese Verbindungen im Leuchtgase nicht finde, sie sonach quantitativ in Theer übergeführt werden müßten. Ebenso wenig befriedigt ihn indessen die von G. Kraemer und seinen Mitarbeitern gegebene Erklärung der Bildung der aromatischen Theerbestandtheile durch Condensationen mit Cumaron, Styrol zc. Die Theorie der Theerbildung müsse vielmehr zurückgeführt werden auf die Constitution der Kohle selbst und nur durch die Zersetzung dieser hochmolecularen Condensationsproducte der Cellulose (siehe Nachträge S. 270) lasse sie sich erklären.

An der Hand der von ihm über die Bildung derselben aufgestellten Hypothese glaubt er, daß sich einige Thatfachen bei der Theerbildung werden erklären lassen, so namentlich die vorwiegende Entstehung aliphatischer Körper beim schwachen Erhitzen und die Bildung ringförmig geschlossener Verbindungen bei stärkerer Hitze,



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 561. — <sup>2)</sup> Ibid. S. 948 u. 951.

welche als complicirteste aromatische Verbindungen im Steinkohlentheer gefunden worden sind oder noch werden gefunden werden. Wie die Constitution der complicirtesten organischen Verbindungen stets durch das Studium ihrer Abbauproducte erschlossen worden ist, so dürfte das Studium der hochmolecularen Abbauproducte der Steinkohle im Theer und Pech, welche nur zum kleinsten Theile erforscht sind, werthvolle Fingerzeige geben für die Constitution der Steinkohle und die Theorie der Theerbildung.

Zu S. 235. Theorie der Theerbildung. Vivian B. Lewes<sup>1)</sup> beobachtete bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid (Acetylen-gewinnung) bei Außerachtlassung der gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln zuweilen den entstehenden Kalkschlamm von dabei gebildetem Theer gefärbt; wenn man das Gas einen Scrubber passiren läßt, findet man in demselben Benzol und höhere Polymerisationsproducte. Das Auftreten dieser Producte bei der Darstellung von Acetylen aus Carbid beweist natürlich nicht die Bildung der aromatischen Substanzen beim Leuchtgasproceß auf gleichem Wege, ist aber immerhin für die Theorie der Theerbildung interessant.

Zu S. 269. Brennwerth des Steinkohlentheers. Eine Wärmebilanz der Kohlendestillation hat neuerdings H. Poole<sup>2)</sup> aufgestellt. Er hat durch vergleichende Versuche bewiesen, daß der Heizwerth der Destillationsproducte, Koks, Theer und Gas zusammengenommen, annähernd gleich ist dem der ursprünglich verarbeiteten Kohle, was freilich schon vor ihm durch Mahler<sup>3)</sup> gesehen und im Grunde genommen auch leicht begreiflich ist.

Zu S. 281. Dachpappenfabrikation. Eine Klebmasse für Pappdächer haben sich auch K. und J. Joeks unter D. R.-P. Nr. 96 094 schützen lassen.

L. Hatschel erhielt ein D. R.-P. Nr. 101 453 auf Herstellung von Dachpappe, dadurch gekennzeichnet, daß Fasermaterial, insbesondere Asbest, im Holländer oder in der Bütte mit gepulvertem Asphalt innig gemischt und das aus dieser Mischung auf der Pappenmaschine hergestellte Product bis zum theilweisen Aufschmelzen des incorporirten Asphaltes erwärmt wird.

Zur Heizung der Abstreichwalzen von Pappimprägnirpfannen hat W. Höpfner eine Vorrichtung construirt, auf welche er ein D. R.-P. Nr. 103 899 erhalten hat.

Zu S. 308. Vorgängige Reinigung des Theers. Fennard hat neuerdings ein Patent (Belg. Pat. Nr. 144 599, 23. Aug. 1899, E. P. Nr. 2183, 27. Sept. 1899) entnommen, welches die Extraction der freien Kohle aus Theer zum Gegenstande hat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 826. — <sup>2)</sup> Amer. Gaslight. Journ. 1898, durch Chem.-Ztg. 1898, Rep., S. 61. — <sup>3)</sup> Bull. Soc. d'Encouragem. 1892, 7 [4], p. 367.

Zu S. 330. Anwendung von Vorwärmern in der Theerdestillation. Ähnlich wie die Firma Max Böhm & Co. empfehlen auch Gröling u. Estlander<sup>1)</sup> (D. R.-P. Nr. 98928) die Anwendung eines Vorwärmers bei der ersten Destillation des Theers, mit welchem sie noch einen Dephlegmator combiniren, welcher in den ihn mantelförmig umgebenden Vorwärmer eingebaut ist. Ersterer enthält eine Anzahl über einander angeordneter Teller, welche beispielsweise so gegen einander versetzt sind, daß sie abwechselnd auf entgegengesetzten Seiten frei liegende Randtheile besitzen, während sie mit dem übrigen Theile ihrer Umfänge an die Wandung des columnenartigen Dephlegmators anschließen. Auf diese Weise sind die aus dem Destillirkessel zutretenden Gase und Dämpfe gezwungen, den Dephlegmator im Hinzack zu durchziehen. Von den einzelnen Tellern desselben kann die condensirte Flüssigkeit durch Rohrleitungen entweder in die Blase zurück oder durch besondere Kühler ins Freie abgeführt werden, während aus dem oberen Theile des Dephlegmators die nicht condensirten, leichtesten Dämpfe zu einem besonderen Condensator abgeführt werden.

Der Vorwärmer wird mit dem nachher zu destillirenden Theer gefüllt, ist natürlich geschlossen und trägt oben einen Dom, von welchem ein Rohr nach einem besonderen Kühler abzweigt. Auf diese Weise wird schon im Vorwärmer durch möglichste Austreibung des Benzols aus dem vorerst als Kühlmittel benutzten und später zu verarbeitenden Theer oder Kohöl der Destillationsproceß, welchem dieselben dann im Kessel unterzogen werden, vorbereitet, bezw. eingeleitet. Durch eine besondere Rohrleitung am Boden des Vorwärmers kann dessen Inhalt nach Beendigung der Destillation und Entleerung der Blase in diese abgelassen werden.

Zu S. 370. Continuirliche Theerdestillation. Werner und Pfeleiderer<sup>2)</sup> haben ein D. R.-P. Nr. 106713 erhalten auf ein continuirliches Verfahren zur selbstthätigen Fractionirung und zur partiellen Rectification der Fractionen. Dasselbe besteht darin, daß die zu destillirende Flüssigkeit zunächst im gleichmäßigen Strome einem ununterbrochen wirkenden Verdampfer zugeführt und hier so stark erhitzt wird, daß alle destillirbaren Theile derselben oder die destillirbaren Theile, welche man zu erhalten wünscht, verdampfen. Die Dämpfe werden dann durch eine Reihe von Condensatoren geführt, welche aus Kühlkammern und von diesen umgebenen Condensationskammern bestehen. Die die Condensationskammern durchstreichenden Dämpfe werden dadurch gekühlt und stufenweise condensirt, daß sie ihre Wärme an die in den Kühlkammern befindlichen Flüssigkeiten, welche aus den in den Condensationskammern jedes nachfolgenden Condensators condensirten, noch warmen Fractionen bestehen, abgeben und diese zum Sieden erhitzen. Die in den Kühlkammern durch die umgebende kalte Luft oder durch ein besonderes Kühlmittel nicht wieder condensirten, niedrigst siedenden Antheile der Dämpfe der Kühlflüssigkeiten werden in die Condensationskammern der entsprechenden

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 970. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 1226.

folgenden Condensatoren, in denen sie ursprünglich condensirt waren, geleitet, hier wieder theilweise condensirt, wieder in die Kühlkammern zurückgeleitet, ins Sieden gebracht, theilweise verdampft zc. Dieser Proceß wiederholt sich so oft, bis die höchst siedenden Antheile als fertige Fraction die Kühlkammern verlassen, die niedrigst siedenden aber in die diesen zweitfolgenden Condensatoren übergetreten sind. In dieser Weise werden die ursprünglichen Dämpfe in den hinter einander folgenden Condensatoren mit immer niedriger siedenden Antheilen der in den Kühlkammern rectificirten Fractionen bereichert.

Enthält die destillirende Flüssigkeit eine größere Menge nicht destillirender Antheile, so ordnet man in dem Verdampfer eine Pfanne an, in welche diese zuerst tropfen, um dann von hier durch ein Ausflußrohr auf den Boden des Verdampfers abzufließen. Die Destillationsrückstände bleiben um so länger im Verdampfer, je schwerer sie die letzten destillirbaren Antheile abgeben.

Zu S. 403. Verwendung des Peches in der Briquette-Industrie. Schnauder und Bergmann<sup>1)</sup> (D. R.-P. Nr. 101299) vermischen fein gemahlenes Kohlen- und Koks-pulver im Verhältniß von ein Drittel bis ein Viertel mit zwei Drittel bis drei Viertel Pech in geschmolzenem Zustande, so daß ein ganz homogener Brei entsteht, der beim Erkalten zu einer spröden Masse erstarrt, welche in Blöcken den Briquettefabriken als Ersatz für Pech als Bindemittel geliefert werden soll. Die Bindkraft dieses Productes steht angeblich der des reinen Peches nicht nach. Wenn dies zutreffend ist, würde das patentirte Product unzweifelhaft gegenüber dem Pech gewisse Vortheile bieten; es läßt sich gewiß auch im heißen Sommer leichter transportiren, bezw. aus den Transportwagen entladen und sicherlich auch viel leichter zerkleinern (mahlen), als das bei großer Hitze außerordentlich zähe, und die Apparatur verschmierende Pech.

Zu S. 403. Verwendung des Peches in der Briquette-Industrie. E. Conring (D. R.-P. Nr. 108197) erzeugt einen künstlichen Brennstoff aus Kohlenstaub durch Erhitzen von 1870 Thln. desselben auf etwa 150° und 80 Thln. Bitumen (Pech) auf etwa 160°, inniges Mischen derselben und Versetzen mit der aus 50 Thln. Kalk hergestellten Kalkmilch, worauf das Gemisch in der Briquettepresse weiter verarbeitet wird.

Zu S. 416. Asphalt, Holzcement, Asphaltrohren zc. Auf ein Verfahren zur Herstellung fester Körper von der Härte des Hartholzes bis zur Steinhärte aus Theer und Füllstoffen erhielt E. Dörr ein Ungar. Pat. vom 28. Juni 1899. Diese Körper, als „Dörrit“ bezeichnet, haben vielleicht eine große Zukunft. Die Neuheit besteht darin, daß die Füllstoffe schon mit dem frischen Theer gemischt werden, und dann durch Abdampfen und Erhitzen bis zu ganz bestimmten Grenzen auf die richtige Consistenz gebracht werden. Dadurch entsteht mit verhältnißmäßig wenig Bindemittel eine ganz gleichmäßige, harte und absolut nicht schmierige Masse.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 64.



Auch R. Rubitschung erhielt auf die Herstellung fester Stoffe aus Theer und inerten Beimengungen ein russisches Patent vom 22. Juni 1899.

Zu S. 478. Zersetzung des Schweröles durch Hitze. G. Schulz<sup>1)</sup> (D. R.-P. Nr. 101863) will die Leuchtgas- und Koks-fabrikation dadurch gewinnbringender machen, daß er nach Gewinnung der werthvollen Bestandtheile des Theers und Abscheidung des Peches die entfallenden öligen Rückstände behufs Zersetzung und Neubildung werthvoller Bestandtheile in die gefüllten Retorten, bezw. Koksöfen während des Vergasungs- oder Verkokungsprocesses, bezw. nach seiner Beendigung, einleitet, wonach das hierbei entfallende Destillat zur Condensation geführt wird.

Als Vortheile gegenüber dem seither üblichen Verfahren der Verarbeitung des Theers durch Destillation, welche nur geringe Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe neben großen Mengen (ca. 60 Proc.) Pech und wenig werthvoller öliger Rückstände (ca. 30 Proc.) ergibt, wird die Gewinnung großer Mengen werthvoller Kohlenwasserstoffe neben dem für die Briquetteindustrie unentbehrlichen Pech angeführt, welches bei den Vorschlägen, welche eine Vergasung des Theers nach dem Abtriebe der werthvollen Bestandtheile bezwecken, größtentheils in Ruß übergeführt wird. Vergl. auch das D. R.-P. Nr. 99254 von Meffert, Nachträge, S. 278.

Nach einem D. R.-P. Nr. 105582, Zusatz zu Nr. 101863, will Schulz sein Verfahren dadurch vereinfachen, daß er die öligen Rückstände z. schon vorher mit der zu vergasenden Kohle mischt und beim Chargiren der glühenden Defen, bezw. Retorten, zusammen mit der Kohle einführt. Es erfolgt dann die Zersetzung dieser Oele und Rückstände sofort nach dem Verschluß der Defen, bezw. Retorten.

Zu S. 487. Schweröl als desinficirendes Mittel. In jüngster Zeit hat Poleg ein französisches Patent Nr. 289871 und Nr. 289872 auf Gewinnung wasserlöslicher aromatischer Kohlenwasserstoffe entnommen, welche dauerhafte Emulsionen mit Theerölen, Mineral- und Harzölen geben.

Zu S. 487. Vorbereitung des Schweröles zu Conservirungs- und Desinfectionszwecken. Eine hierauf bezügliche D. R.-P.-N. Nr. 4802 vom 23. Mai 1899 hat H. Noerdlinger eingereicht.

Zu S. 546. Trennung der isomeren Kresole. Ein belgisches Patent Nr. 144993 zur Trennung des m-Kresols vom p-Kresol hat F. Kaschig unterm 15. September 1899 entnommen, über dessen Inhalt Einzelheiten noch nicht vorliegen; ebenso ein weiteres Nr. 146752 vom 15. December 1899.

Zu S. 548. Metakresol. Metakresol wird in neuester Zeit von den Firmen Kalle & Co. in Viebrich<sup>2)</sup> und Hauff in Feuerbach<sup>3)</sup> syn-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 427. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1899, Rep. S. 340; Zeitschr. f. Hygiene, 1899, S. 327. — <sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1899, Rep., S. 35.

thetisch hergestellt und in den Handel gebracht. Dasselbe löst sich leicht zu 2 Proc. in Wasser, bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte  $201,7^{\circ}$ , welche in der Kältemischung zu einer schneeweißen Krystallmasse vom Schmelzpunkte  $+10,1^{\circ}$  erstarrt.

Zu S. 565. Analyse der Carbonsäure. Im Anschlusse an die Arbeit von Diz und Cedivoda macht W. Vaubel<sup>1)</sup> folgenden Vorschlag: Bereits vor einer Reihe von Jahren hat derselbe die Beobachtung gemacht, daß sich das Phenol selbst nach der von Reinhard<sup>2)</sup> und ihm<sup>3)</sup> angewandten Methode der Bromirung in saurer Lösung bis zum Eintritt der Reaction mit Jodkalistärke titriren läßt, soweit erinnerlich mit befriedigendem Resultat. Falls sich das Resultat auch bei Vermischung mit Kresolen bestätigen sollte, wäre es vielleicht angebracht, die Titration nach diesem bedeutend einfacheren Verfahren durchzuführen. Man würde es alsdann nur mit Tribromphenol, und *m*-Kresol, sowie Dibrom-*o*- und *p*-Kresol zu thun haben. Das Endresultat wäre dasselbe wie bei dem Verfahren von Diz und Cedivoda, nämlich daß „in Kresolgemischen die Mengen von *o*- und *p*-Kresol einerseits, die von *m*-Kresol andererseits quantitativ bestimmbar sind, in Gemischen von Phenol, *o*- und *p*-Kresol die Menge des ersteren und die Summe der beiden letzteren ermittelt werden können“.

Man vergleiche hierzu auch die Bemerkungen von Hugo Diz<sup>4)</sup>.

Zu S. 565. Anwendung der Carbonsäure. Nach dem D. R. P. Nr. 95 692 der „Neuen Augsburger Kattunfabrik“ benutzt man Phenol (oder auch Amine und Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe) zum Degummiren und Waschen im Kattundruck (1 kg Phenol auf 4000 Liter Wasser). Durch das Phenol wird ein besseres und rascheres Degummiren und eine schönere Farbe erzielt und kann ein nachträgliches Chloren der Waare, wodurch die Farben sehr an der Luft verlieren, ganz vermieden werden.

Das D. R. P. Nr. 99 756 von Ch. Gafmann und Sociétié chimique des Usines du Rhone, Anct. Gilliard, P. Monnet und Cartier in Lyon benutzt Phenol, Kresole *xc.* zum Lösen wasserunlöslicher Farbstoffe für den Zeugdruck.

Zu S. 590. Anwendung des Naphthalins zu Leuchtzwecken. Hempel hat sich eine Erfindung zur Carburirung von Spiritus mit Naphthalin für Leuchtzwecke durch ein englisches Patent Nr. 6463, 1899 patentiren lassen. Danach wird das Naphthalin in heißem Terpentin gelöst und destillirt; das Destillat wird noch warm und unter kräftigem Rühren dem Spiritus in geeigneter Menge zugesetzt. Neben einer rein weißen Farbe soll das Licht eine große Leuchtkraft besitzen. Vergl. Chem. Ind. 1900, S. 22.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 1031. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1893, S. 413.  
— <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 75, 319; 49, 540; 50, 347, 367; 52, 417. —  
<sup>4)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 1155.

Zu S. 594. Verwendung der Pyridinbasen. Nach einem neuerlichen Patente der „Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning“ in Höchst am Main (D. R.-P. Nr. 105 202) eröffnet sich die Aussicht, die Pyridinbasen für die Folge auch eine Rolle in der Anilinfarbindustrie spielen zu sehen, in welcher ihre praktische Verwerthung bekanntlich bisher erfolglos geblieben ist. Das Verfahren hat das Pyridin als Ausgangspunkt für die Darstellung basischer Diazofarbstoffe und besteht darin, daß man das aus Pyridin mit Nitrobenzylchlorid durch Reduction erhaltliche Amidobenzylpyridinchlorid diazotirt und mit primären Aminen kuppelt, das entstehende Zwischenproduct abermals diazotirt und schließlich mit einer basischen oder phenolartigen Azofarbstoffcomponente vereinigt.

Zu S. 596. Nachweis von Pyridin. Zum Nachweise von Pyridin in Alkohol dient als empfindlichstes Reagens das Quecksilberjodidkaliumjodid, welches noch in wässerigen Lösungen von 0,5 Proc. Pyridin einen Niederschlag von gelblichen, säulenförmigen Krystallen erzeugt. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich, weshalb aus der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure der Alkohol erst abdestillirt werden muß. Der Rückstand wird dann mit Natrium neutralisirt und destillirt, das Destillat mit dem Reagens versetzt und die ausgeschiedenen, abfiltrirten und gewaschenen Krystalle mit Kalilauge erhitzt. Erst wenn hierbei Pyridingeruch auftritt, ist die Anwesenheit von Pyridin erwiesen. Vergl. Chem. Ind. 1900, S. 25.

Zu S. 691. Anwendung des Benzols und der Naphtha. Bunte und Eitner<sup>1)</sup> empfehlen die Solvent-Naphtha zum Einführen in Gasröhren gegen Naphthalinverstopfungen. Breitkopf<sup>2)</sup> hat das Mittel probirt, indem er die Naphtha durch einen Tropftrichter mit Siphonröhre direct in die verstopften Röhren einbrachte. Die Wirkung war überraschend und viel nachhaltiger, als die seither übliche Maßnahme des Ausdämpfens der verstopften Gasröhren.

Zu S. 691. Anwendung des Benzols und der Naphtha. Die Verwerthung einer eigenthümlichen Eigenschaft des Benzols haben sich Guttmann, Herzfeld und Beer<sup>3)</sup> (D. R.-P. Nr. 101 414) schützen lassen. Während nämlich in 95- bis 96procent. Spiritus nur etwa 10 bis 12 Proc. Petroleum löslich sind, gelingt es durch Zusatz von 8 bis 10 Proc. Benzol, die Löslichkeit auf etwa 20 Proc. zu steigern. Ein weiterer Zusatz von etwa 4 Proc. Naphthalin bringt die Löslichkeit auf 23 bis 24 Proc.

Zu S. 692. Benzol als Denaturierungsmittel. Nach einer Verfügung der deutschen Regierung vom 8. August 1899 wird die Denaturierung des Alkohols durch 2 Proc. Benzol, 1 Proc. Holzgeist und

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1899, Rep., S. 53 u. 216. — <sup>2)</sup> Journ. f. Gasbel. 1899, 42, 671; Chem.-Ztg. 1899, Rep., S. 319. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 65.

$\frac{1}{4}$  Proc. Pyridinbasen zugelassen. Die Denaturirung hat zu erfolgen, indem 100 Liter rectificirtem Alkohol  $1\frac{1}{4}$  Liter allgemeines, bisheriges Denaturirungsmittel und 2 Liter 90 procentigen Benzols zugesetzt werden. Das Benzol muß amtlich chemisch untersucht und unter amtlichem Verschuß gehalten werden. Die Vorschrift zur Benzoluntersuchung lautet:

1. Löslichkeit in Wasser: Werden 10 ccm Benzol mit 10 ccm Wasser in in  $\frac{1}{10}$  ccm getheiltem Cylinder geschüttelt, so soll die obere Schicht nach fünf Minuten noch mindestens 9,9 ccm betragen.

2. Siedepunkt: Werden 100 ccm in der für Holzgeist vorgeschriebenen Weise destillirt, so sollen bis  $80^{\circ}$  nicht mehr als 1 ccm, bis  $100^{\circ}$  nicht mehr als 94 ccm und nicht weniger als 90 ccm übergehen. Beträgt der Barometerstand während der Destillation nicht 760 mm, so sind je 10 mm darüber, bezw. darunter, die angegebenen Wärmegrade um je  $0,45^{\circ}$  C. zu erhöhen, bezw. zu erniedrigen.

3. Verhalten gegen Schwefelsäure: Werden 5 ccm mit 5 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure in einem Stöpselgläschen fünf Minuten lang kräftig geschüttelt und sodann der Ruhe überlassen, so soll nach Verlauf von weiteren zwei Minuten die Farbe der unteren Schicht nicht dunkler sein, als diejenige einer Auflösung von 0,5 g reinen, doppeltchromsauren Kalis in 1 Liter Schwefelsäure von 50 Proc. Gehalt an Monohydrat. Für die Farbenvergleichung sind 5 ccm dieser Chromatlösung in einem Stöpselglase von gleicher Art wie das für die Probe benutzte jedesmal frisch abzumessen und mit reinem Benzol zu überschichten.

Die Kosten einer derartigen Denaturirung vermindern sich um etwa eine Mark für 100 Liter Branntwein. Der Geruch eines so denaturirten Branntweins ist weniger unangenehm, als der des seitherigen Brennspiritus, und er ist für Leucht- und Politzwecke besser geeignet, als dieser, in unvollkommenen Brennapparaten aber etwas rauchend. Eine Renaturirung soll für ausgeschlossen gelten. Brennsteuervergütung und alle übrigen Wirkungen sind wie bei Brennspiritus. Vergl. Chem. Ind. 1900, S. 24.

Zu S. 698. Neue Absatzgebiete für Benzol. Als solche schlägt H. Thalwiger (D. R.-P. Nr. 109 826 vom 7. Mai 1899) die Verbrennung von Benzoldampf im Gemisch mit geringwerthigen Gasen zur Erzeugung von Ruß vor. Bei dem hohen Kohlenstoffgehalte des Benzols (92,3 Proc.) und der zweifellos vorzüglichen Qualität des daraus zu erzielenden Rußes verdient diese Idee immerhin Beachtung. Der gleiche Gedanke, aus Benzol auf irgend eine Weise Ruß zu erzeugen, wurde uns übrigens ganz unabhängig von diesem Patente von autoritativer Seite aus Theerinteressentenkreisen geäußert.

Zu S. 698. Spiritusglühlampe. Nach einem Artikel in der „Deutschen Medic. Wochenschrift“ scheint sich die Spiritusglühlampe für medicinische Zwecke vorzüglich zu eignen, da sie weder rußt, noch schädliche Dämpfe entwickelt und vor Allem überallhin leicht transportabel ist. Dagegen steht nach

den Untersuchungen von Haydn ein Ersatz des Petroleums durch Spiritus zu allgemeinen Leuchtzwecken, ob rein oder carburirt, nicht zu erwarten, wenn es nicht gelingen sollte, den Leuchtspiritus durch weitere Aenderungen in der Zusammensetzung geeigneter für Leuchtzwecke zu machen und wenn sein Preis sich nicht fortgesetzt auf einem niedrigen Stande erhält. Vergl. Chem. Ind. 1900, S. 22. Delbrück (Chem.-Ztg. 1898, S. 152) ist der Ansicht, daß eine Concurrenz des Spiritus mit Petroleum als Lichtquelle erst dann möglich wird, wenn ein einheitlicher niedriger Preis von etwa 26 Pfg. für 1 Liter denaturirten Spiritus festgesetzt werden kann. Vielleicht tritt dieser Fall ein, wenn es den Destillationskolereien gelungen sein wird, das im Koksogas enthaltene Aethylen in Form von Alkohol (siehe Nachträge, S. 273) zu gewinnen und auf den Markt zu werfen.

## Nachträge zum zweiten Bande.

---

Zu S. 23. Bildung von Ammoniak bei der Fäulniß. Bärner erhielt ein französisches Patent Nr. 290 035 vom 19. Juni 1899 zur Bindung des bei der Fäulniß frei werdenden Ammoniaks.

Zu S. 41. Ammoniak beim Schweelen von Torf 2c. Ein Amer. Patent Nr. 635 308 vom 24. October 1899 erhielten Ch. Fellner und J. Steinle (Fellner & Ziegler) auf einen Apparat zur Herstellung von Ammoniak.

Zu S. 43. Ammoniak aus bituminösen Schiefeln. Nach Redwood („Die Mineralöle und ihre Nebenproducte“, deutsch von Singer, Leipzig, Ed. Balbamus, S. 168) nahm Bell bereits im Jahre 1865 die Fabrication von schwefelsaurem Ammoniak als Nebenweig der Schiefereschweelerei in Schottland auf.

Zu S. 73. Ammoniak aus Hohofengasen. Zur Gewinnung des Ammoniaks aus heißen Gasen und Dämpfen erhielt G. R. Reichmann ein österreichisches Patent Nr. 940 vom 15. November 1899.

Zu S. 88. Werthbestimmung des Ammoniakwassers. Nach Redwood (loc. cit. S. 229) enthält das Ammoniakwasser, aus schottischen Schiefeln in Young und Weilby's Retorten gewonnen, reichliche Mengen organischer Basen, welche das Resultat bei der Titration stark beeinflussen. Er nimmt zur Analyse 100 ccm des Wassers und versetzt mit 25 ccm Normalnatronlauge und 50 ccm raffinirtem Benzin. Nach tüchtigem Durchschütteln, bei welchem das Benzin die Basen aufnimmt, pipettirt man 10 ccm der unter der Benzinschicht stehenden Flüssigkeit heraus und titirt mit Methylo- orange unter Berücksichtigung des Natronzusatzes. Die Methode soll mit den Betriebsergebnissen übereinstimmende Resultate liefern.

Zu S. 117. Verwendung von Kalk bei der Destillation von Ammoniakwasser. Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. 1900, S. 69) ermittelt den Kalkbedarf bei der Ammoniakdestillation dadurch, daß er 100 ccm

des (noch zu verdünnenden) Gaswassers mit einer gewissen Menge Kalkmilch von bekanntem Gehalt bis zum Austreiben sämtlichen Ammoniahs kocht und den noch als  $\text{CaO}$  vorhandenen Kalk durch Titration des Rückstandes bestimmt. Vergl. auch Lunge, „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, Bd. II, S. 684.

Zu S. 134. Herstellung von Salmiakgeist. Nach einem französischen Patente Nr. 291522 vom 7. Aug. 1899 will Luckow Ammoniak und caustische Laugen überhaupt durch Elektrolyse aus Salzen herstellen.

Zu S. 141. Herstellung von Salmiakgeist. Der erwähnte Pfeiffer'sche Natronwäscher ist neuerdings beschrieben worden im Journ. f. Gasbel. 1900, S. 89.

Zu S. 229. Technisch wichtige Ammoniaksalze. Unter diesen spielt neuerdings auch das Persulfat eine gewisse Rolle. Seine Verwendung in der Photographie besprechen Eder und Valenta (Chem. Ind. 1899, S. 197). Zur Herstellung desselben entnahm U. Alvizi ein D. R.-P. Nr. 103993, welches in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 551 beschrieben ist. Vergl. auch Chem. Ind. 1899, S. 337.

## Alphabetisches Autorenregister.

### A.

Aarland, Isoallylen I, 155.  
 Abel, Kreosot I, 507.  
 Accum, Theerdestillation I, 21, 297.  
 Actiengesellschaft der vereinigten  
 Arab-Ösanaber Eisenbahnen,  
 Kreosotizen I, 497.  
 Actiengesellschaft für Asphaltir-  
 rung und Dachbedeckung, Anstrich-  
 masse I, 273.  
 Actiengesellschaft für Kohlen-  
 destillation, Koksosen I, 71.  
 Actiengesellschaft für Theerpro-  
 ducte, Briquettes I, 409.  
 Actiengesellschaft für Theer- und  
 Erdöl-Industrie, Benzoesäure II,  
 280.  
 Addie, Bangloan-Proceß I, 116; Ammo-  
 niat II, 74, 204.  
 Adler, M., Salmiat II, 233, 240.  
 Adrien, Benzol I, 160; Phenol I, 194.  
 Ahrens, Collidin I, 222; Coridin, Ru-  
 bidin, Viridin I, 223; Tetramethyl-  
 pyridin I, 222.  
 Ahrens s. auch Dennstedt.  
 Aitten, Koksosen I, 41, 68, 72.  
 Alder, Ammoniat I, 18.  
 Alex, Theerheizung I, 21.  
 Alexander und Mac Cosh, Gartsherrie-  
 Verfahren I, 116, 118.  
 Alexander, Hydrocumaron I, 207.  
 Alegejew, Phenol I, 194; Phenolhydrat  
 I, 538.  
 Allen, Handelsbenzole I, 659, 662, 668;  
 Carbonsäure I, 194, 199, 562; Carbol-  
 seife I, 572; Rohanthracenenalyse I,  
 470.  
 Allen u. Angus, R., Kohosentheer I,  
 122.  
 Alvijsi, Ammoniumperfulfat II, 291.  
 Andernach, Dachpappe I, 281.  
 Anderson, Anthracen I, 178; Lutidin I,  
 220; Methylpyrrol I, 231; Picolin I,  
 220; Pyridin I, 219; Pyrrol I, 229.

André s. Berthelot.  
 d'Andria, Gaswasserdestillation II, 119.  
 Angus, R., s. Allen.  
 Anschütz, R., Acetylencondensationen I, 235.  
 Anschütz, R. u. Elzbacher, Anthracen  
 I, 179.  
 Appolt, Koksosen I, 65, 72.  
 Archer, flüssiger Brennstoff I, 253.  
 Armengaud, Ammoniatbildung II, 12.  
 Armstrong, Benzol I, 49; Jameson-  
 Theer I, 74, 107; Delgasitheer I, 127.  
 Armstrong u. Miller, Methylen I, 148;  
 Crotonylen I, 155; Naphtene I, 150.  
 Arnold, Gasreinigungsmasse II, 97.  
 Arrol u. Meikle, Saturator II, 199.  
 Artmann, Creolin I, 489.  
 Asbóth, Pyridin I, 219.  
 Aitterberg, Holztheer I, 129.  
 Audouin, Theerblase I, 355; Theer-  
 destillation I, 353; Theerheizung I, 249;  
 Audouin s. auch Pelouze.  
 Auer von Weisbach, Gasglühlicht I,  
 694.  
 Auerbach, Anthracenenalyse I, 461, 463.  
 Avenarius, Carbolium I, 457.  
 Avery, flüssiger Brennstoff I, 253.  
 Aydon u. Schpakowsky, Theerheizung  
 I, 249.

### B.

Bach, O., Carbonsäureanalyse I, 196, 551.  
 Bäcker, W., Theerheizung I, 249; Theer-  
 vergasung I, 245.  
 Bader, R., Phenolbestimmung I, 563.  
 Badische Anilin- und Sodafabrik,  
 Benzolreinigung I, 614; Anilinfarben  
 I, 392.  
 Badische Gesellschaft für Zuckers-  
 fabrikation, Ammoniat II, 33.  
 Baeyer, A. von, Chinolin I, 225; Di-  
 hydrocymol I, 157; Hexahydrobenzol I,  
 162; Hexamethylen I, 151; Pyrrol I,  
 230; Tetrahydropyridin I, 174.  
 Bajer, Ammoniatbildung II, 7.



- Balfour u. Lane, Pechvergasung I, 431.  
 Ballard, Ammoniakfabriken II, 205; Carbonsäurefabrikation I, 534; Theerdestillation I, 361, 368.  
 Balló, Naphthalin I, 172.  
 Balzer, Steinkohle I, 4.  
 Bamberger, E. u. Bordt, Naphthalinhydrür I, 174.  
 Bamberger, E. u. Chattaway, Chrysen I, 187; Picen I, 189.  
 Bamberger, E. u. Hooker, Ketten II, 279.  
 Bamberger, E. u. Loder, Acenaphsentetrahydrür I, 176; Diphenylhydrür II, 279; Naphthalinhydrür I, 173, II, 279; Phenanthren I, 185.  
 Bamberger, E. u. Philip, Pyren I, 186, II, 279.  
 Bamberger, E. u. Straßer, Fichtelit I, 5.  
 Bannow, Destillationsprobe I, 670.  
 Barbier, Diphenyl I, 177.  
 Barlow, Kohledestillation I, 43.  
 Baroulier, Briquettpresse I, 407.  
 Barre, Kofereiprodukte I, 68.  
 Barrow, Benzolgewinnung I, 51; Theerdestillation I, 353.  
 Basset, G., Anthracenanalyse I, 469.  
 Basset, N., Ammoniakbildung II, 10.  
 Baswik, M. J. Hornig.  
 Baudet, Carbonsäure I, 566.  
 Baudoïn, G. u. Escarpit, Ammoniakbildung II, 21.  
 Bauer, Th. von, Kofsofen I, 70, 77, 88; II, 275.  
 Baumann, Phenol I, 192.  
 Bauschlicher, J. Schwarz, J.  
 Becher, J. J., Theerbildung I, 19.  
 Becher, J. J., u. Serle, Henry, Theerbildung I, 12.  
 Bechi, G. von, Chrysen I, 187; Anthracen I, 181; Naphthalin I, 172; Phenanthren I, 184; Pyren I, 186.  
 Bedurts, Carbonsäure I, 550; Phenoltitration I, 561.  
 Bedurts u. Otto, Creolin I, 574.  
 Bedurts, J. auch Otto.  
 Beda, Carbonsäure I, 566.  
 Beer, J. Guttmann.  
 Béhal, Krejole I, 198; Xylenole I, 203.  
 Behr, A. u. van Dorp, Anthracen I, 173; Benzol I, 159.  
 Behrend, J. Schrader.  
 Behrens, Gas- und Kofstheer I, 32; Appaltröhren I, 421; Appaltpapier I, 422; Kofsofenbetrieb I, 67; Pech I, 400, 425, 429, 431; Phenole I, 515; Schwäröl I, 480.  
 Beilby, Ammoniak II, 44.  
 Beilby, J. auch Young.  
 Beilstein, Decan, Ronan I, 146; Pseudocumul I, 167.  
 Beilstein u. Kurbatow, aromatische Additionsproducte I, 150.  
 Beilstein, J. auch Wilbrand.  
 Belani, Kofsofengastühler I, 188.  
 Bell, Kofsofen I, 70, 74; Gasreinigungsmasse II, 97; Ammoniumsulfat II, 290; Jameson-Theer I, 74; Pyrrrol I, 230; Steinkohlenverbrauch I, 9.  
 Bender, J. Bernthsen.  
 Bender, J., Ammonitrat II, 257.  
 Bennet, J. Pyrom.  
 Benoist u. Comolli, Ruffänger I, 290.  
 Benut u. Renant, Condensations-Einrichtungen I, 68.  
 Berend, Dimethylchinolin I, 226.  
 Berg, Briquettfabrikation I, 406.  
 Berger, J. Köhler.  
 Bergmann, J. Schnauder.  
 Bergwerks-Gesellschaft Gibernia u. Chamrod, Bienenkorbsofen I, 75.  
 Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft, concentrirtes Ammoniakwasser II, 127, 133; Salmiakgeist II, 138; Ammoniumsulfat II, 184.  
 Bernard, Theervergasung I, 245.  
 Bernbeck, Salmiakgeistprüfung II, 154.  
 Berninghaus, Theerblase I, 316.  
 Bernthsen, Acridin I, 227; Pyrrrol I, 230.  
 Bernthsen u. Bender, Methylacridine I, 227.  
 Berres, J. u. Reiter, J., Kofsofen I, 77.  
 Bertelsmann, Otto-Ofen II, 276.  
 Berthelot, M., Benzol I, 48, 50, 159, 235; Acenaphthen I, 176; Ampfen I, 149; Fluoren I, 177; Benzerythren I, 190; Fettsäure I, 124; Cyanidbildung II, 19; Hydrobenzol I, 162; Leuchtfrakt I, 161; Naphthalinhydrür I, 173; Phenol I, 193; pyrogene Reactionen I, 234; Styrol I, 169; Toluol I, 163.  
 Berthelot u. André, Ammoniumbiscarbonat II, 105; Ammoniakhalze II, 91.  
 Berzelius, Toluol I, 163.  
 Besemfelder, Ausschaltvorrichtung II, 273.  
 Bethell, Holzimprägnirung I, 13, 21, 490.  
 Bibet, A., Carbonsäure I, 542; Thiophen I, 651.  
 Bibley, Shaw u. Linton, Theerheizung I, 249.  
 Biedermann u. Jacobson, Thiophen I, 216.  
 Biehringer, Benzolvorlauf I, 649.  
 Bielefeldt, Explosivstoff I, 592.  
 Bietrig, Briquettpresse I, 407.  
 Bilange, Urinverarbeitung II, 23.  
 Binder, O., Briquettpesch I, 434.  
 Binks, Ammoniakbildung II, 12.  
 Bizzari, Cumaron I, 207.

- Blackwell, Koksöfen I, 72; Meilerber-  
 lohlung I, 67, 72.  
 Blairs, Ammoniakbildung II, 16.  
 Blank, Carbazol I, 232.  
 Blauveldt, Koksöfenbetrieb I, 27.  
 Blochmann, Gaswasser II, 223.  
 Blum, j. Grüneberg.  
 Blum, j. Kunath.  
 Blythe, Kresotiren I, 495.  
 Bodländer, G., Creolin I, 574.  
 Bodwell, Kammeröfen I, 253.  
 Boedtker, Thiophen I, 651.  
 Böhm, Theerbrennwerth I, 270.  
 Böhm, Mag u. Co., Vorwärmer I, 331.  
 Brnstein, E. u. Kleemann, S., Kpli-  
 dine I, 656.  
 Böttcher, j. Kraemer, G.  
 Bohnstädt, j. Wilhelm.  
 Boisly, j. Fanne mann, A.  
 Boissière, j. Poffoz.  
 Boissieu, Majud I, 131.  
 Boleg, F., Anthracenöl I, 455; Des-  
 infectionsmittel II, 285; Kresotöl I, 481.  
 Bolton, F. J. u. Wanklyn, J. A.,  
 Spültauchenbearbeitung II, 26; Super-  
 phosphat II, 59.  
 Bordt, j. Damberger.  
 Borgs, G., Koksöfen I, 71.  
 Boston Petroleum Heating Co.,  
 Theerfeuerung I, 252.  
 Both, W., Pyroresole I, 202.  
 Boucherie, Holzimprägnirung I, 491.  
 Boulton, S. B., Kresotöl I, 501;  
 Kresotiren I, 494; Simon-Carbes-  
 Theer I, 109; Theerdestillation I, 336,  
 353, 361, 389; tar pavement I, 420;  
 Wassergastheer I, 124.  
 Bouriez, Briquettpresse I, 408.  
 Bowen, Ammoniumsulfat II, 191.  
 Bower, Gaswasserrückstand II, 204.  
 Boyd, j. Campbell.  
 Bohlen, E. von, Picen I, 242; Picen-  
 perhydrür I, 190.  
 Bramwell, Blutlaugensalz II, 12.  
 Brandt, Forjunta I, 255.  
 Bray, G. de u. Rosetti, C. D., Theer-  
 heizung I, 253.  
 Breant, Holzimprägnirung I, 492.  
 Bredt, Steinkohle II, 269.  
 Breitenlohner, Schwefel I, 478; Theer-  
 bleinigung I, 617.  
 Breittopf, Naphthalinverflöpfung II, 287.  
 Brenemann, Cyanbildung II, 18.  
 Brieger, Phenolvorkommen I, 192.  
 Brin, A. u. L. G., Ammoniakbildung  
 II, 15.  
 Brijon, C., Gaswasserdestillation II, 152.  
 British Cyanide Company Li-  
 mited, Nipobanammionium II, 244.  
 Brochet, Aethylbenzol I, 168; Amylen  
 I, 149; Butylen I, 149; Hexylen,  
 I, 150; Piperxylen (Valylen), I, 155.
- Brönnner, J., Carbonsäure I, 514, 525;  
 Ruß I, 288; Fledwasser I, 13, 21;  
 Theerdestillation I, 323, 330, 363.  
 Brosche, F. X., Ammoniak II, 23.  
 Brown, Anthracenenalyse I, 465; frac-  
 tionirte Destillation I, 343.  
 Bruch, W., Ammoniak II, 27.  
 Bruhn, Naphtene I, 152.  
 Brullé u. Seclerc, Ammoniakgewinnung  
 II, 26, 176.  
 Brund, F., Benzol aus Koksöfengas I,  
 15, 53; Koksöfen I, 70, II, 275, 276;  
 Phenyl-naphthylcarbazol I, 233.  
 Buchanan, Pechunterfuchung I, 433;  
 Hohofenpech I, 436.  
 Bueb, J., Anthracenreinigung I, 442;  
 Cyanbildung II, 37; Dinsmoreproceß  
 I, 248; Leuchtgascarburation I, 694;  
 Theerbrennwerth I, 271; Theerproduc-  
 tion I, 25; Pechablaß I, 368.  
 Bueb, j. auch Reichardt.  
 Bueffcher, Dachpappe I, 274.  
 Büttgenbach, Steintohlenbergbau I,  
 18.  
 Buff u. Hofmann, Ammoniak II, 99.  
 Buffet, J., Theerfeuerung I, 253.  
 Buhe, Ammoniatbleie II, 142.  
 Buhl u. Keller, Fäcalienbearbeitung  
 II, 26.  
 Bull, G. C., Koksöfen I, 69.  
 Bungere, j. Graebe.  
 Bunsen, R., Benzol I, 48.  
 Bunsen, R. u. Playfair, Cyan I, 115;  
 II, 11.  
 Bunte, G., Benzol I, 48; Hydrocarbon  
 I, 127; Leuchtgascarburation I, 694;  
 Theerbildung I, 38, 40, 337; Theer-  
 vergasung I, 17, 245; schwefelsaures  
 Ammoniak II, 48; Superphosphat II,  
 59; Wassergasindustrie I, 25.  
 Bunte u. Fitner, comprimirtes Ammo-  
 niak II, 159; Solvent-Naphta II, 287.  
 Bunte u. Grahn, Superphosphat II,  
 27.  
 Burg, Picen I, 189.  
 Burg, j. auch Liebermann.  
 Burgeß, flüssiger Brennstoff I, 253.  
 Burghardt, Ammoniaksalpeter II, 256;  
 Rectificator I, 629.  
 Burmeister, j. Krayenbühl.  
 Burnett, Holzimprägnirung I, 491.  
 Burns, Theervergasung I, 246.  
 Burt, G. B., Holzimprägnirung I, 492.  
 Burt, G. B., Boulton u. Gaywood,  
 Mischmaschine I, 611.  
 Bussley, flüssiger Brennstoff I, 264.  
 Bussé, A., Briquettpresse I, 408; Phenol-  
 zinklösung I, 572.  
 Butler, S., Briquettpresse I, 409.  
 Butlerow, Butan I, 145.  
 Byrom, Wigan u. Bennet, Gasberei-  
 tung I, 42.

## C.

- Cabot**, Theerdestillation I, 355.  
**Cahours**, Xylol I, 164.  
**Cahours**, s. auch Gerhardt.  
**Cahours**, s. auch Pelouze.  
**Cahn**, s. Meyer, Victor.  
**Calbert**, C., Carbonsäure I, 535; Car-  
 bolic acid powder I, 570; Naphthalin  
 I, 171; Phenolhydrate I, 194, 538;  
 Desinfectionstafeln I, 571; Theerpro-  
 ducte I, 393; Salmiaksublimation II,  
 240.  
**Cambier**, s. Degrez.  
**Cambell** u. **Boyd**, Ammoniakabscheidung  
 II, 51.  
**Campe**, Theeranstrich I, 273.  
**Carey**, salpetrigsaures Ammon II, 255.  
**Carl**, Carborngelampe I, 592.  
**Carnelle**, Benzolkohlenwasserstoffe I,  
 158; Bitumene I, 190; Fluoren I, 177.  
**Caro**, H., s. Graebe, C.  
**Caro**, H., **Clemm** u. **Engelhorn**, Ben-  
 zolabsorption I, 51.  
**Caro**, R., Cyanbildung II, 19.  
**Caro**, R. u. **Frank**, Ammoniakbildung  
 II, 18.  
**Carr**, Dinsmoreproceß I, 247.  
**Carvès**, Benzol I, 53; Koksöfen I, 68.  
**Carvès**, s. auch Hauptart; s. auch  
 Hülfener; s. auch Knab.  
**Caspers**, Kohanthracen I, 448.  
**Casthela**, Carbonsäure I, 540, 554.  
**Casner**, C. B. u. G. J., Ammoniat  
 II, 29.  
**Caventou**, Crotonölen I, 155.  
**Cedivoda**, s. Diß, Hugo.  
**Ciamician** u. **Weidel**, Methylpyrrole  
 I, 231.  
**Ciamician** u. **Zenetti**, Pyrrol I, 230.  
**Ciamician**, s. auch Weidel.  
**Chaligni** u. **Ouyot**: Sionnest, Holz-  
 imprägnirung I, 495.  
**Chambers**, A. W. u. **Smith**, T., Koks-  
 ofen I, 70.  
**Chamero**, Alphaltröhren I, 422.  
**Chandelon**, Th., Phenol I, 562; Schwefel-  
 ammonium II, 108.  
**Chapman**, Kobfengase I, 116; II, 74.  
**Chateau**, Handelsbenzole I, 660; schwefel-  
 saures Ammoniat II, 211.  
**Chatteway**, s. Bamberger.  
**Chattfield**, Gaswasser II, 119; kohlen-  
 saures Ammoniat II, 253.  
**Chaumont**, Theerfirniß I, 416.  
**Chauselle**, Briquettpresse I, 407.  
**Chemische Fabriks = Actiengesell-**  
**schaft**, Anthracenreinigung I, 449;  
 Abfall säure I, 622; Carbazol I, 454;  
 Cyankalium I, 454; Krejollßung I, 568;  
 Pyridinbasen I, 594.  
**Chemische Werke**, vorm. G. Byf,  
 Phenoltrennung I, 547.  
**Chevalet**, L. A., Ammoniakblase II, 153;  
 Gaswasseranalyse II, 96; Spüljauche-  
 verarbeitung II, 192; Theercondensation  
 I, 47.  
**Choay**, Phenol I, 194.  
**Chorley**, s. **Smith**, **Batson**.  
**Christiani**, Phenolvorkommen I, 192.  
**Chuard**, Torfnitrification II, 37.  
**Church**, Phenolhydrat I, 538; Xylol I,  
 164.  
**Church**, s. auch Owen.  
**Clark**, Krejolltiren I, 497; Kohledestilla-  
 tion II, 58.  
**Claudon**, G. u. **Rorin**, Gh., Labora-  
 toriumscloane I, 680.  
**Claus**, C. F., Ammoniakabscheidung II,  
 50; Rhodanammonium II, 245; Schwefel-  
 wasserstoffbeseitigung II, 213.  
**Clauser**, s. Diß, Hugo.  
**Clayton**, Steinkohlengas I, 19.  
**Clegg**, S., Gasbeleuchtung I, 20.  
**Clemm**, s. **Caro**, H.  
**Clist**, Phenolnatrium I, 525.  
**Coates**, J., Koksogengasbenzol I, 53.  
**Coffey**, Colonnenapparat II, 173.  
**Cohen**, Benzol I, 160, 650; Xoluo I,  
 163.  
**Colin**, s. **Robiquet**.  
**Colladon**, Theercondensation I, 44.  
**Collier**, H., Garzette I, 488.  
**Collin**, J., Koksöfen I, 70.  
**Colson**, Saturationsapparat II, 202.  
**Coltnes**: Iron Co., Kobfengase I, 118,  
 II, 77.  
**Comolli**, s. **Venoist**.  
**Compagnie Parisienne de gaz**,  
 Schwerölzerzeugung I, 478.  
**Conring**, künstlicher Brennstoff II, 288.  
**Consolidated Refrigerating Co.**,  
 comprimirtes Ammoniat II, 155.  
**Constam**, s. **Goldschmidt**.  
**Cooper**, Ammoniakvermehrung II, 55.  
**Coppée**, Koksöfen I, 65, 72; II, 276.  
**Corbin** u. **Co.**, Explosivstoff I, 592.  
**Cormad**, Theerdestillation I, 353.  
**Cornu**, Krejolltiren I, 294.  
**Cory**, G. S. u. C., Briquettes I, 410.  
**Couffinhall**, G., Briquettpresse I, 409.  
**Coupier**, Colonnenapparat I, 638.  
**Coutelle**, s. **Dumoulin**.  
**Coutin**, M. C., Naphthalinseife I, 593.  
**Cox**, J. G., Ammoniakwasser II, 81,  
 118; Gaswasserverarbeitung II, 117.  
**Crafts**, Xylole I, 656.  
**Crafts**, s. auch **Friebel**.  
**Craig**, Ammoniaksalpeter II, 258.  
**Crowthier**, Rhodanammonium II, 245.  
**Culloch**, J. Mac u. **Reid**, Th., Koks-  
 ofen I, 70.  
**Cuno**, Steinkohlentheer I, 25.

Curie, P., Anthracenvermehrung I, 448.  
 Cusifer, Benzolabsorption I, 51.  
 Cusper, E. de, Ammoniakgewinnung II, 60.

## D.

- Daguzan, Asphaltimitation I, 418.  
 Dale, John, Nitrobenzol I, 297.  
 Dalton, Theerdestillation I, 297.  
 Dammann, Lyjol I, 489.  
 Dankworth, Ammoniakbildung II, 18.  
 Dannenberg, A., Kofereibetrieb I, 71.  
 Davis, Ammoniakabsorption II, 204;  
 Benzol I, 51; Gaswasserprüfung II, 88;  
 Carbonsäure I, 515, 526; Leuchtgas I,  
 302, 592; schwefelsaures Ammoniak II,  
 190, 224; Schwefel I, 480; Rohnaphta  
 I, 606, 684; Theerergangung I, 245.  
 Davis u. Lucas, Anthracinprobe I,  
 467.  
 Davis, J. auch Ellison, G.  
 Dawson, G., Carbonsäurepaste I, 572.  
 Dawson, J. auch Mutter.  
 Dea, W. G., Gaswasser II, 224; schwefel-  
 saures Ammoniak II, 110.  
 Degener, Phenol synthese I, 193; Phenol-  
 bestimmung I, 562.  
 Degrez u. Cambier, Benzonnitril I,  
 231.  
 Dehaynin, Anthracenprobe I, 463.  
 Dehnst, Naphtalinreinigung I, 583.  
 Delachanal, J. Vincent.  
 Delbrück, Leuchtspiritus II, 289.  
 Delépine, Ammoniaklöslichkeit II, 103.  
 Demanet, Semet = Solvay = Ofen I,  
 100, 104.  
 Demant, Carbonsäure I, 544.  
 Dempster, Hobofengase I, 116, II, 75;  
 schwefelsaures Ammoniak II, 190; Theer-  
 entwässerung I, 305.  
 Denigès, Thiophenbestimmung I, 651.  
 Dennstedt u. Ahrens, Benzol I, 48;  
 Cumaron I, 207; Zuden I, 170, 171.  
 Dennstedt u. Lehne, Tetramethylpyrrole  
 I, 231.  
 Dennstedt u. Voigtländer, Tripyrrol  
 I, 231.  
 Dennstedt u. Zimmermann, Pyridin  
 I, 219.  
 Deplanque, Krezol I, 546.  
 Detombay, J. Middleton.  
 Deville, St. Claire, Ammoniakfer-  
 setzung II, 99; Benzolabscheidung I, 47;  
 Theerheigwerth I, 249; Toluol I, 163.  
 Dewey, A., Rauchgasentzugung I, 290.  
 Dexter, Theerheigwerth I, 267.  
 Diacosa, Phenolbestimmung I, 562.  
 Dibbits, Ammoniumbicarbonat II, 106.  
 Dickinson, Theerproducte I, 389.  
 Diedhoff, J. Engler.  
 Diehl, W., Ammoniakvorkommen II, 4.  
 Dietrich, G., Azotometertabellen II,  
 265.  
 Dilla, D., Koksöfen I, 71.  
 Dinsmore, Leuchtgasproceß I, 247.  
 Dippel, Oleum animale II, 28.  
 Dittmar, J. Roscoe.  
 Diß, Hugo, Carbonsäureanalyse II, 286.  
 Diß, Hugo u. Cedivoda, Krezolbestim-  
 mung I, 564.  
 Diß, Hugo u. Clauser, Phenolsettsäure-  
 gemische I, 575.  
 Divers, salpetersaures Ammoniak II,  
 256; tohlenjaures Ammoniak II, 104,  
 249.  
 Döbner, O., Chinolin I, 225; Phenol  
 I, 198.  
 Döbner, O. u. Miller, von, Chinaldin  
 I, 226; Chinolin I, 224.  
 Döhring, Asphaltrohren I, 422.  
 Döllner, Ammoniaksalpeter II, 258.  
 Dörr, C., Asphaltimitationen II, 284.  
 Dohme, A. L., Cumaron I, 207.  
 Donath, C., Benzol I, 54; Carbonsäure  
 I, 539.  
 Donath, C. u. Pollat, Gaswasseranalyse  
 II, 93.  
 Dondorf, Steintohlenharze I, 5.  
 Dorp, W. A. van, Dimethylanthracen I,  
 183.  
 Dorp, W. A. van, J. auch Behr,  
 Arno.  
 Dossios, Destillation I, 343.  
 Douglas D., Wassergastheer I, 123.  
 Draper, G. R., Ammoniaktitration II,  
 264.  
 Dubernard, J. Legrand.  
 Duboçet, J. Pauwells.  
 Dubosc u. Henzey, Salmiat II, 114,  
 232.  
 Duchatel, J. Röschlin.  
 Duflos, Aräometervergleichstabelle I, 701.  
 Dumas, Ammoniakwasser II, 30.  
 Dumas u. Laurent, Anthracen I, 178.  
 Dumoulin u. Coutelle, Schwefel I,  
 482.  
 Duncan, J., Spiljaucheverarbeitung II,  
 25.  
 Dundonald, Graf von, Steintohlens-  
 vertofung I, 20.  
 Dupuis fils, Briquettepresse I, 408.  
 Durand-Clay, Asphaltanalyse I, 436.  
 Durand u. Marais, Briquettepresse I,  
 407.  
 Dürkopp u. Göttisch, Parvoline I, 222.  
 Dusart, Krezolöl I, 487; Phenol synthese  
 I, 193.  
 Drehschmidt, Leuchtgas I, 47.  
 Dreißig, Firnik I, 274.  
 Drew, Benzolabsorption I, 52.  
 Drittler, Holzimprägnirung I, 496.  
 Droinet, Theerergangung I, 245.  
 Drory, Gaswäscher I, 47.

Dvorikovich, Delgasstheer I, 128; Erdbölrückstände I, 132; Bergasungsverfahren I, 43.  
Dyjon, Gaswasseranalyse II, 94.

## G.

Gastman, Schwefelsaures Ammoniat II, 224.  
Gbell, Carbonsäure I, 196, 532, 541.  
Gberhard, Dithienyl I, 216.  
Gberhardt, f. Kraemer, G.  
Gbert, f. Fittig.  
Gbert, Gebrüder, Dachpappe I, 275.  
Gdelt, J. L., Ammoniatblase II, 191.  
Economic Gas- and Coke-Co., Koksöfen I, 71.  
Eder u. Valenta, Ammoniumperfsulfat II, 291.  
Egrot, Colonnenapparat I, 643.  
Eichfelder, M., Rauchcondensation I, 291.  
Einhorn u. Gilbody, Picolin I, 220; Lutidin I, 221.  
Eiseler, A., Theerfittig I, 295.  
Eitner, f. Bunte, G.  
Eibs, R., Paranthracen I, 182.  
Elisson, G. u. Davis, G., Theerdestillation I, 330.  
Elland, f. Jane. Elland u. Steuart.  
Ellaau u. Ennis, comprimirtes Ammoniat II, 99.  
Ellery, Saturator II, 202; Theervergasung I, 245.  
Elliot, Ruß I, 291; Wassergastheer I, 123, 458.  
Ellis, Schwefelsaures Ammoniat II, 190.  
Elster, Leuchtgascarburation I, 590.  
Elvers u. Müller-Pack, Ammoniatblase II, 135.  
Elzbacher, f. Anschütz.  
Emmert u. Reingruber, Dimethylnaphthalin I, 175.  
Endeman, G., Generatorgas II, 6.  
Engelhorn, f. Caro, G.  
Engelde u. Krause, f. Kube.  
England, R., Dünger I, 572.  
Engler, C., Kofferblase I, 315; Kühlsystem I, 329; Wechselvorlage I, 333; Rußfabrikation I, 284; Naphtene I, 151; Masud u. Aktatt I, 254; Trimethylbenzole I, 167.  
Engler, C. u. Dieckhoff, Creolin I, 574; Theeröseifenlösungen I, 488.  
Engler, C. und Schneider, Naphtene I, 153.  
Ennis, f. Ellaau.  
Erdmann, G., Urstickstoff II, 4.  
Erdmann, f. Wolhard.  
Erlenmeyer, Amylen I, 149; Naphthalin I, 173.

Ernst, A., f. Schölffer, G.  
Ernst, G., Ammoniatgewinnung II, 33.  
Ertel, F., Ammoniatbildung II, 12.  
Escarpit, f. Baudoin.  
Esop, J. D., Gasreinigungsmasse II, 245.  
Eflander, f. Gröling.  
Etard u. Lambert, Benzol I, 49; Pyropenthylen (Cyclopentadien) I, 155.  
Eulenburg, Ammoniatbergiftung II, 104.  
Evrard, Briquettpresse I, 408.

## F.

Fabini, Carbonsäure I, 542.  
Fahlbusch, Carbonsäure I, 541.  
Fairly, T., Ammoniatkalspeter II, 257.  
Fald, Theerölsreinigung I, 613.  
Faraday, Benzol I, 22, 49, 128; Butylen I, 148.  
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co., Anthracenreinigung I, 450.  
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünig, Pyridinfarbstoff II, 287.  
Fawcitt, Cyanbildung II, 19.  
Faza, Dachpappe I, 274.  
Feldmann, Gaswasserreinigung II, 147; Salmiatgeistapparat II, 150; Schwefelsaures Ammoniat II, 185.  
Fell, J. C., Ammoniatbildung II, 18.  
Fellner u. Ziegler, f. Pieper.  
Felten, Vegetabilasphalt I, 419.  
Fenner, G. W., Theerblasen I, 324, 327.  
Fenner, G. W. u. Berkmann, Pechdestillation I, 427.  
Fenner, G. W., f. auch Fremby.  
Ferrand u. Marçais, Briquettes I, 403.  
Ferrari, F. de, Kastenrost I, 267.  
Festner, G. u. Hoffmann, G., Koksöfen II, 275.  
Figuera, Spülfauchenbearbeitung II, 191.  
Figuier, Cyanbildung II, 20.  
Field, J., Theerproduction Englands I, 24.  
Fikentischer u. Trommsdorff, Acten I, 188.  
Filetti, f. Paternó.  
Filsinger, F., Carbolineum I, 457.  
Fischer, G., Koksöfen I, 69; Naphthalin I, 593.  
Fischer, G. u. D., Kofsäure I, 204.  
Fischer, F., Koksöfen I, 71; Steintohle I, 8, II, 270, 272.  
Fischer, D., Acridin I, 227; Ammoniatgewinnung II, 37.

- Fittig, R., Diphenyl, Fluoren I, 177; Naphthol I, 165; Theerumol I, 167.  
 Fittig, R. u. Ebert, Cumaron I, 206.  
 Fittig, R. u. Gebhardt, Fluoranthren I, 186.  
 Fittig, R. u. Glinzer, Parappol I, 165.  
 Fittig, R. u. Hoogewerff, Metagenol I, 202.  
 Fittig, R. u. Ostermeyer, Phenanthren I, 183.  
 Fied, G., Ammoniakbildung II, 5.  
 Fleischhauer, Gaswäscher I, 47.  
 Fogarty, Ammoniakbildung II, 16; schwefelsaures Ammoniak II, 224.  
 Forel, Benzoluntersuchung I, 673; Handelszypol I, 683.  
 Forster, Steinkohle II, 46; Steinkohlenzug II, 79.  
 Foster, Kohledestillation II, 52, 64.  
 Foucault, E. H., Theerentwässerungsblase I, 307.  
 Fowler, Ammoniakbildung II, 21.  
 Fouquembert, Briquettpresse I, 409.  
 Fownes u. Young, Cyanalium II, 12.  
 Frand, f. Koffel.  
 Frank, A., Torfverarbeitung II, 43.  
 Frank, A., f. auch Caro.  
 Frankland, Butan I, 145.  
 Frankland u. Thorpe, Benzol I, 161.  
 Fraih, G. A., Abfall säureverarbeitung I, 622.  
 Frauencron, P. u. Strad, G., Koks-  
 ofengas II, 72.  
 French, A., Salmiak II, 69.  
 Fremy, Steinkohle I, 3.  
 Fresenius u. Marin, Creolin I, 575.  
 Freund, f. Pebal.  
 Friedel u. Crafts, Methylbenzol I, 653; Phenolsynthese I, 192.  
 Friedel u. Pisani, Ammoniakvorkommen II, 4.  
 Friedlaender, Paul, Chinolinsynthese I, 224.  
 Friedrich, G. u. Co., Holzcement I, 419.  
 Friswell, Zoluol I, 652; Steinkohle I, 4.  
 Fritsch, W., Koksöfen I, 70.  
 Fritsch, von, Braunkohle I, 238.  
 Fritzsche, Anthracen I, 178; Cespitin I, 217; Chrysolgen, Ketten I, 188; Naphthalin I, 172; Nitrol II, 273.  
 Fritzsche, Franz u. Co., Kreosolin I, 568.  
 Fromont, M., Koksöfen I, 71.  
 Fryer, f. Rohn,  
 Fuchs, J., f. Lunge, G.  
 Fürbringer, Naphthalin desinfection I, 593.
- G.**
- Gabbelt, G. R., Milchmaschine I, 611.  
 Galbraight, f. Rain.  
 Gall, W. D., f. Knights, J. W.  
 Gallard, Vacuumdestillation I, 361.  
 Gallois, Theerproduktion I, 23.  
 Gareis, Ammoniakblase I, 152.  
 Garroway, Ammoniakalpeteter II, 260.  
 Gasch, R., Siphonöl I, 43; Rhodamm-  
 nium II, 245.  
 Gaseous and Liquid Fuel Supply  
 Co., Koksöfen I, 71.  
 Gaschmann, G., Carbonsäure II, 286.  
 Garden, Naphthalin I, 171.  
 Gattermann u. Lockhard, Thionaphthen  
 I, 216.  
 Gautier de Claubry, Koksöfenbetrieb  
 I, 67.  
 Gawałowski, Benzol I, 663.  
 Geber, Salmiak II, 4, 22.  
 Geisenberger, G., f. Müller, W.  
 de Genjanne, Koksbereitung I, 20.  
 Gentles, Salmiakfabrikation II, 232.  
 Gengen, Dachpappenanstrich I, 282.  
 Gerhardt, Phenol I, 193.  
 Gerhardt u. Cahours, Cumol I, 167.  
 Gerlach, Ammoniakalpeteter II, 256; Gas-  
 wasser II, 84, 204; Ljol I, 489; Sal-  
 miak II, 110.  
 Gerold, J. u. Bacherot, M., Ammo-  
 niakblase II, 152.  
 Gesellschaft für Lindes Eismaschi-  
 nen, comprimirtes Ammoniak II, 160.  
 Geseric, A., Explosivstoffe I, 592.  
 Geiner, Theerdestillation I, 353.  
 Geisert, Anthracen I, 180.  
 Gewerkschaft König Ludwig II., Koks-  
 öfen II, 276.  
 Gilbody, f. Einhorn.  
 Gilchrist, f. Spence.  
 Gill, Paranthracen I, 182.  
 Gill, f. auch Lowe, G.  
 Gilmour, Ammoniakbildung II, 18.  
 Gintl, W., f. Lederer, R.  
 Girard und de Laire, Carbonsäure I,  
 530; Theerdestillation I, 306, 327.  
 Gladstone, Benzol I, 160.  
 Glaser, F. C., kohlen saures Ammoniak  
 II, 252.  
 Glaser, f. auch Graebe.  
 Glascham, Destillation I, 543.  
 Glauber, Nitram flammans II, 255.  
 Glinzer, f. Fittig.  
 Glover, G. E. H., Rauchgase II, 6.  
 Gobin, Asphaltimitation I, 417.  
 Görllich und Wichmann, Ammoniat-  
 gewinnung II, 21; Rhodanammonium  
 II, 244.  
 Göttisch, f. Dürkopf.  
 Goldberg u. Siepermann, Rhodan-  
 ammonium II, 245.  
 Goldschmidt, G. u. Conlam, Cespitin  
 I, 218; Pyridinhydrat I, 220; Theer-  
 picolin I, 220.  
 Goldschmidt, G. u. Schmidt, R. von,  
 Anthracen I, 180.

**Sontard**, Rauchgasentrückung I, 290.  
**Sorup-Desanez**, Phenol I, 191.  
**Soske**, Carbazol synthese I, 232.  
**Sraebe, C.**, Carbazol I, 232; Methy-  
 lacridin I, 227; Naphthalin I, 173; Phen-  
 anthren I, 183; Phenanthrenhydrür I,  
 185; Phenol I, 193; Pyren I, 186.  
**Sraebe, C. u. Bungener**, Chrysen I,  
 187.  
**Sraebe, C. und Caro, H.**, Acridin I,  
 226; Kofolsäure I, 204.  
**Sraebe, C. u. Glaser**, Carbazol I, 232.  
**Sraebe, C. u. Knecht**, Phenyl-naphthyl-  
 carbazol I, 233.  
**Sraebe, C. u. Liebermann**, Alizarin,  
 I, 22; Anthracen I, 178; Anthracen-  
 hydrüre I, 181.  
**Sraebe, C. u. Ullmann**, Carbazol I,  
 232.  
**Sraebe, C. u. Walter**, Picen I, 189.  
**Graf u. Co.**, Theerölfrüß I, 457.  
**Graham, A. W.**, Anthracenöl I, 454.  
**Grahn, E.**, Gaswasser II, 115.  
**Grahn, E.**, f. auch Bunte, S.  
**Grazmann**, Steintohlenbildung I, 6.  
**Grahenhorst**, Salmiakfabrikation II, 229.  
**Grebel, A.**, Theervergasung I, 246.  
**Greiff**, Carvès-Häffener-Theer, I, 100.  
**Greville, G. L.**, Schwefelkohlenstoff I,  
 209.  
**Greville-Williams**, Benzol I, 49;  
 Chinolinbasen I, 223; Pyridin I, 219;  
 Theerbasen I, 228.  
**Griep, Peter**, Phenolsynthese I, 193.  
**Griffiths**, Phenolvorkommen I, 192.  
**Groeling und Ecklander**, Vorwärmer  
 II, 283.  
**Groendahl und Vandin**, Ammoniat-  
 Salpeter II, 258.  
**Grotowsky**, Säureharze I, 620.  
**Groussilliers, de**, Abfallsäure I, 620;  
 kohlen-saures Ammoniat II, 254.  
**Grouven, H.**, Kohledestillation II, 63;  
 Torfdestillation II, 38.  
**Grobe, J.** Stenhouje.  
**Grube, C.**, Olev-Dampor-Lampe I, 485.  
**Gruber**, Ortho- und Metatrefol I, 198;  
 Tritrefol I, 201; Trefole I, 545, 546.  
**Grüneberg, H.**, concentrirtes Ammoniat-  
 wasser II, 123; Salmiakgeist II, 142;  
 schwefel-saures Ammoniat II, 177.  
**Grüneberg, H. u. Blum**, concentrirtes  
 Ammoniatwasser II, 124; schwefel-saures  
 Ammoniat II, 181.  
**Grüneberg, H.**, f. auch Vorster.  
**Grünewald**, Biogene I, 214.  
**Gruner**, Steintohle I, 3.  
**Guéguen u. Parent**, Kohledestillation  
 II, 52.  
**Günther, H.**, Buchdruckfarbe I, 457.  
**Günzburg, J.** Tscherniac.  
**Guignet**, Steintohle I, 4.

**Gumbart, J.** Räderer.  
**Gurlt**, Kofsofenbetrieb I, 66.  
**Guttmann**, Beer u. Herzfeld, Benzol  
 II, 287.  
**Guyton**, Schweflige-saure Salze I, 525.  
**Guye**, Fluorenhydrür I, 177.  
**Guyot-Sionnest, J.** Chaligny.

## S.

**Haber, F.**, Grenztohlenwasserstoffe I, 237.  
**Habets**, Steintohlentheerpech I, 401.  
**Haitinger, L.**, Pyridin I, 219.  
**Häusler**, Holzement I, 419.  
**Häuffermann, C.**, Benzol I, 648, 657,  
 659; Carbol-säure I, 522, 548; Fett-  
 tohlenwasserstoffbestimmung I, 664;  
 Naphthalin I, 588; Metargyrol I, 657;  
 Pyridinbasen I, 219, 228, 650; Theer-  
 producte I, 394.  
**Hagen, J.** Richters.  
**Hager, H.**, Carbol-säure I, 541, 550, 555.  
**Haller u. Michel**, Thiophen I, 651.  
**Hamberg**, Phenol I, 196.  
**Hamilton**, Sicherheitsventil I, 322.  
**Hammer**, Tritrefol I, 546; Solveol I,  
 569.  
**Hammerl**, Theertrefol I, 567.  
**Hanckop**, Ammoniumbicarbonat II, 105.  
**Hanckop und Reismann**, Ammonium-  
 bicarbonat II, 249.  
**Hankó, W.**, Carbol-säure I, 544.  
**Hannay, J.** Lyte.  
**Hannemann und Boisley**, Asphalt-  
 imitation I, 418.  
**Hanrez**, Briquettpresse I, 407; Ammo-  
 niakblase II, 121.  
**Hanrez, J.** auch Zimmermann.  
**Harde**, Carbol-säure I, 566.  
**Hardman, J.**, Benzol I, 51; Phenol-  
 natrium I, 526.  
**Hardman, J. u. Wischin**, Anthracenöl-  
 zerückung I, 454.  
**Hargreaves**, Theerverbrennung I, 271;  
 Chlorphenole I, 572.  
**Haring**, Ehrenberg u. Co. und Bas-  
 wig, W., Ammoniatgewinnung II, 33.  
**Hartenstein u. Weber**, Hohofentheer,  
 II, 278.  
**Hartmann u. Lude**, Dampfstrahlampe  
 I, 482.  
**Haskins, H.**, Theerverarbeitung I, 296.  
**Hasselt, van**, Ammoniatvergiftung II,  
 104.  
**Hatschel, L.**, Dachpappe II, 282.  
**Hauenstein**, Asphaltuntersuchung I, 437.  
**Hauß**, Metatrefol II, 285.  
**Haupt u. Carvès**, Kofsofen I, 66.  
**Hausbrand, C.**, Colonnenapparate I, 648.  
**Hausmann**, Benzolreservoir I, 691.  
**Hawliczet, J.**, f. Rathieson, T.

- Hayduk, Leuchtspiritus II, 289.  
 Hayes, Theerbildung I, 36.  
 Hedmann, C., Colonnenapparate I, 529, 646.  
 Heeren, Benzol I, 692.  
 Heffter, J. Lange.  
 Hegener, Ammoniakblase II, 152; Koks-  
 ofen I, 69.  
 Heinrich, Abfallsäure I, 593.  
 Heing, Leuchtgasfabrikation I, 237.  
 Heingerling, Koksengasbenzol I, 62.  
 Helbig, J. Schaffner.  
 Helbing, Crotonylen I, 155.  
 Helbing u. Paßmore, Creolin I, 574.  
 Helouis, Theerbildung I, 42.  
 Hempel, Cyanbildung II, 19; kohlen-  
 saures Ammoniak II, 254; Leuchtspiritus  
 II, 286; Salmiak II, 241; Theerver-  
 gasung I, 246.  
 Henderson, M. R., Ammoniakcolonne  
 II, 152; bituminöse Schiefer II, 44;  
 Kochsenteer I, 116; Theerdestillation  
 I, 372.  
 Hengst, W., Ruschamp und Wilson,  
 Theervergasung I, 245.  
 Hennebutte u. Bauréal, Spülfauchens-  
 verarbeitung II, 191.  
 Henniges, D., J. Neuhaus, W.  
 Hennin, A., Ammoniakbildung II, 53, 69.  
 Henriques, Benzolbestimmung I, 663;  
 bituminöse Schiefer II, 44.  
 Henry, C., Gaswasseranalyse II, 93.  
 Henze, J. Dubois.  
 Herworth, J., Gaswasser II, 114, 117,  
 118.  
 Herberg, H. Koksöfen I, 70, 76.  
 Herbst, C., Gummiabfälle II, 255.  
 Herde, C., J. Heusler, F.  
 Hertkorn, kohlen-saures Ammoniak II,  
 105.  
 Herting, D., Ammoniakabwasser II, 209.  
 Herz, J., J. Lange, A.  
 Herz, Salmiakgeist II, 102.  
 Herzfeld, J. Guttmann.  
 Hestin, Th., Salmiakfabrikation II, 237.  
 Hesse, D., Phenolreaktionen II, 280.  
 Heusler, F., Abfallsäure I, 622; Aceton  
 I, 191; Acetonitril I, 231; Alkohol I,  
 191; Benzol I, 32; bituminöse Schiefer  
 II, 44; Naphtene I, 151; Theerbildung  
 I, 238; Thiophen I, 652.  
 Heusler, F. u. Herde, C., Paraffin-  
 bestimmung I, 470.  
 Heuser, C., Leuchtgasproceß I, 42;  
 Schwärze I, 416.  
 Heyden, F. von, Solutol, Solveol I,  
 568; Theerfeuerung I, 264.  
 Heydenreich u. Weilstein, Desinfection  
 I, 571.  
 Hilgenstock, G., Koleriebetrieb I, 71;  
 Koksöfen II, 275; Otto-Ofen I, 82.  
 Hill, Kohlenvorrath I, 7.  
 Hills, C., Gaswasserverarbeitung II, 152;  
 schwefelsaures Ammoniak II, 203.  
 Hiltawski und Rahner, Koksöfen I,  
 70.  
 Hilsop, G. R., Kohledestillation II, 68.  
 Hirsch, F., Naphtalin I, 586.  
 Hirschjohn, Krezol I, 567.  
 Hirtel, H., Destillircolonne I, 58; Düsen-  
 wäscher I, 57; concentrirtes Ammoniak-  
 wasser II, 126; Glodenwäscher I, 57;  
 Gordenwäscher I, 57; Koksengasbenzol  
 I, 55, 58, 61; Delgasbereitung I, 125;  
 Salmiakgeist II, 146; schwefelsaures  
 Ammoniak II, 189; Theerdestillation I,  
 378, 613.  
 Hiscott, Krezol I, 567.  
 Hlawaty, F., Ammoniakbildung II, 11;  
 Benzolbildung I, 131.  
 Hodgkinson u. Mathews, Diphenylen-  
 methan I, 177.  
 Hodgkinson, J. auch Vertin.  
 Hölz, J. Stadel, W.  
 Höpfer, Dachpappe II, 282.  
 Hoffmann, Blaudämpfproceß I, 510.  
 Hoffmann, C., Koksöfen I, 70, 77.  
 Hoffmann, C., J. auch Festner, C.  
 Hoffmann, A. W., Benzol I, 22, 159;  
 Kohledestillation II, 51; Pyridinreac-  
 tionen I, 219.  
 Hofmann, A. W., J. auch Buff.  
 Hofmann, H. D., Koksöfenbetrieb I, 28;  
 Koksenteer I, 109.  
 Hofmann, F. W., Carbonsäure I, 544.  
 Hohenhausen, Kohnaphta I, 605, 635;  
 Handelsbenzole I, 658.  
 Holde, D., Benzolnachweis I, 663.  
 Holden, Theerfeuerung I, 262.  
 Holgate, Ammoniakblase II, 153; schwefel-  
 saures Ammoniak II, 190.  
 Holland, Anthracenanalyse I, 468.  
 Holland u. Phillips, Handelsbenzole  
 I, 676.  
 Holliday, Naphtalampe I, 696.  
 Holmes, J. G., Pechunterfuchung I, 432.  
 Holz, J. F., Phenolith I, 571.  
 Homburg, Carbonsäuretafeln I, 571.  
 Hood, J. J. und Salomon, Rhodan-  
 ammonium II, 244.  
 Hoogewerff u. van Dorp, Chinolin I,  
 225; Fochinolin I, 226.  
 Hoogewerff, J. auch Fittig, R.  
 Hooper, Pyrrrol I, 230.  
 Hooper, J. auch Bamberger.  
 Hoppe-Seyler, Cellulosezerlegung I, 2;  
 Phenolbildung I, 192.  
 Horn, W., flüssiger Brennstoff I, 263.  
 Hornig, Ferrocyanzürgannung II, 224;  
 Koksöfen I, 69; schwefelsaures Ammo-  
 niak II, 224.  
 Huber, R., Destillationscontrole I, 648.  
 Hübner, Milchmaschine I, 519; Delgas  
 I, 125.



Hüssener, A., Koksosfenbenzol I, 54; Koksosfenbetrieb I, 71, 100, 106; Koksosfen I, 70, 90, 98.  
 Hüssener Gewerkschaft, baltische Steine I, 566.  
 Hüttemann, G. u. Spieker, G., Briquettes I, 410.  
 Hudac, Ammoniakgewinnung II, 32.  
 Hulva, Carbonsäure I, 566.  
 Huntington, Ammoniakbildung II, 10.  
 Hussan, s. Mac Crahen.  
 Hutcheson, s. Maden.  
 Hutchinson, G., Koksosfen I, 70, 74.

## J.

Jadson u. White, Anthracen I, 179; Phenanthren I, 185.  
 Jacobi, Rischmaschine I, 609.  
 Jacobius u. Söhne, Dachpappe I, 281.  
 Jacobs, B. Ch., Benzolgewinnung II, 278.  
 Jacobsen, E. Theerreinigung I, 308.  
 Jacobsen, E. u. Keimer, C., Chinadin I, 226.  
 Jacobsen, O., Benzolbildung I, 285; Decan I, 147; Gemellithol I, 168; Metaxenol I, 202; Kohryhol I, 165; Theercumul I, 167; Trimethylbenzole I, 684.  
 Jacobson, s. Biedermann.  
 Jahn, G., Theermacadamstrecken I, 420.  
 Jaloureau, Apphaltröhren I, 421.  
 Jameson, Koksosfen I, 15, 70, 72.  
 Janc, Elland u. Steuart, Phenol I, 526.  
 Japp und Schulz, Methylantracen I, 183.  
 Jenny, W. P., Abfallsäure I, 618.  
 Jentsch, C., Koksindustrie II, 274.  
 Jeyes, Carbonsäure I, 572; Creolin I, 488.  
 Jhle, Theerkresol I, 545.  
 Jicinsky, W., Kohledestillation II, 55.  
 Jmray, Kohfengase II, 77; Kohfentheer I, 118.  
 Joeks, J. u. R., Pappdächer II, 282.  
 Johnson, Ammoniakbildung II, 7; Ammoniakalpbeter II, 260.  
 Jones, Kohfengase I, 115; Koksosfen I, 72; Weilervertöhlung I, 67, 72.  
 Jonine, s. Schützenberger.  
 Jordan, Koksproduktion I, 29.  
 Jovitschitsch, s. Losanitsch.  
 Jrwine, R., Anthracen I, 458; Leuchtgascarbonurirung I, 694.  
 Jrwine, R. u. Mitshell, J. L., Kufcondensation I, 291.  
 Jambert, Gaswasserverarbeitung II, 118.  
 Jjoard, Theervergasung I, 245.

## K.

Kaempj, M., flüssiger Brennstoff I, 266.  
 Kag, W., Dachpappe I, 274.  
 Kahnert, s. Hiltawsky.  
 Kalle u. Co., Kresol II, 285.  
 Kane, Mesitylen I, 167.  
 Kanert, C., Dachpappe I, 281.  
 Kaufmann, Rückstandsverbrenner I, 259.  
 Kehlstadt, Schwefel I, 217.  
 Keiler, A., Saprol I, 570.  
 Keiser, Thiogene I, 213.  
 Kékulé, A., Benzoltheorie I, 161; Phenolsynthese I, 193; Steintohle II, 269.  
 Keller, G. von, s. Lunge, G.  
 Kellner, Ammoniakbildung II, 22; Carbonsäure I, 566.  
 Kelly u. Weigel, Schwefelsaures Ammoniat II, 204.  
 Kendall, J. A., Benzolgewinnung I, 64.  
 Kennedy, Saturator II, 201.  
 Kenyon, G., Leuchtgasbereitung II, 58; Schwerbilgerzeugung I, 480.  
 Keppler, F., Krezolbestimmung I, 564.  
 Ketjen, Klotenwasser II, 24.  
 Key, J., Theerverbrennung I, 254.  
 Kidd, s. Livezey.  
 Kirkland, s. Mac Crahen.  
 Kishner, Hydrobenzole I, 162.  
 Kijfel, Theerblase I, 315; Theerdestillation I, 361.  
 Kitson u. Co., Alboarbonlampe I, 592.  
 Kitt, Thiogene I, 213.  
 Klar, W., Alkoholgewinnung II, 274.  
 Kleber, s. Stohmann.  
 Kleemann, s. Brnstein.  
 Kleinert, Kohcarbonsäure I, 552.  
 Kleist, W., Koksosfen I, 71.  
 Klepl, Phenol, I, 193.  
 Klejnski, Carbonsäure I, 566.  
 Klisch, Kohcarbonsäureanalyse I, 556.  
 Klönne, Koksosfen I, 70, 74.  
 Klok, s. Kraemer, G.  
 Knab, Theerdestillation I, 370; Koksosfen I, 66, 67, 72, 90.  
 Kneighis, J. W. und Gall, W. D., Phenol I, 517.  
 Knick, Solvent-Naphtha I, 692.  
 Knobloch u. Schiele, Delgas I, 125.  
 Knorr, Chinolinsynthese I, 225.  
 Knorre, s. Koch.  
 Knublauch, Ammoniakprober II, 90; Benzol I, 48, 696; Ammoniakabwässer II, 209; Leuchtgas I, 161, 696; Steintohledestillation II, 52, 57; Steintohle II, 46.  
 Koch, Wolfshügel u. Knorre, Carbonsäure I, 196.  
 Koch, C., Dünger I, 294.  
 Köchlin, Duchatel und Perpigna Theervergasung I, 245.

- Röhler, G.**, Abfallsäure I, 524, 621; Anthracenbildung I, 179, 242; Carbonsäure I, 192, 525, 526, 549; Desinfektionspulver I, 570; Pechablag I, 369; Pechausbeute I, 351; freier Kohlenstoff I, 233; Theerbasen I, 217; Theerblasen I, 324; Theerdestillation I, 338, 377; Theeruntersuchung I, 398; Ruffabritation I, 284.  
**Roenigs, Styrol** I, 169.  
**Rörner, Chinolin** I, 223.  
**Röring, L.**, Theerbrennwerth I, 269, 270; Theerfeuerung I, 261.  
**Röring, Gebrüder, Kohlenwasserstoff** II, 76.  
**Rohn u. Fryer, Carbonsäure** I, 543.  
**Rolbe u. Schmidt, Kofolsäure** I, 203.  
**Romppa, Cumaronynthese** I, 206.  
**Ronind, L. S. de, Recler's Reagens** II, 263.  
**Roningh, de, f. Muter.**  
**Ronowalow, Destillation** I, 343; Pseudocumolfulfosaure I, 152.  
**Ronowalow u. Markownikow, Terpene und Naphtene** I, 152.  
**Ropp, C., Anthracenanalyse** I, 464; Carbonsäure I, 524; Pechdestillation I, 352.  
**Ropp, G., Benzol** I, 160; Phenol I, 194.  
**Roppen, f. Sudheim.**  
**Roppehaar, Phenolbestimmung** I, 561.  
**Raemer, G., Alkohol** I, 190; Benzol I, 53, 130, 670, 693; Benzolspiritus I, 698; Carbonsäure I, 242, 542, 549; Dinsmoreproceß I, 247; freier Kohlenstoff I, 233, 398; Gastheer I, 138, 271; Hydrocarbon I, 50; Naphtalin I, 593; Paraffin I, 37; Pechverwerthung I, 431; Theerbasen I, 229.  
**Raemer, G. und Böttcher, Erdöl** I, 157; Naphtalinhydrüre I, 174; Naphtene I, 151.  
**Raemer, G. u. Spilker, Acridinhydrüre** I, 227; Anthracenbildung I, 178; isomeres Benzol I, 162; Chrysen I, 187; Cumaron I, 206; Cyclopentadien I, 50, 155; Inden I, 170; Methylanthracen I, 183; Naphtalintetrahydrür I, 174; Phenanthren I, 184; Phenol I, 196; Schwefelsäurewäſſe I, 608; Styrol I, 169.  
**Raemer, G., Spilker, Eberhardt u. Klob, Kohlenwasserstoffsynthesen** I, 239.  
**Krafft und Weylandt, Anthracen** I, 180.  
**Kramers, J. G., Phenol** I, 242.  
**Krausch, C., Salmiakgeist** II, 154.  
**Krausch, Schererit** I, 5.  
**Krausch, Ketten** I, 188.  
**Kraut, R., Chlorammonium** II, 109.  
**Krayenbühl, Peterson u. Burmeister, Theerschneider** I, 306.  
**Kremel, Phenol** I, 196.  
**Krejschmar, M., Kreosotirverfahren** I, 497, 621.  
**Kreuzel, Carbonsäure** I, 541.  
**Krey, G., Vacuumdestillation** I, 359.  
**Krdmer, G., Mesthylene, Gemelithol** I, 168.  
**Kronberg, Steintohle** II, 270.  
**Kropff, Schaumverhinderung** I, 339.  
**Kubel, Carbonsäurepräparat** I, 571.  
**Küchler, Delgas** I, 125.  
**Kuenig, Cloafenwasser** II, 24; Salmiakfabritation II, 231.  
**Künzel, W., Pyridinnachweis** II, 154.  
**Kues und Paal, Thiotolen** I, 213.  
**Küster, Naphtalinbestimmung** I, 588.  
**Kuhlmann, Theeranstrich** I, 272.  
**Kunath, Theerverdickungen** I, 43; Theerschneider I, 305.  
**Kunath u. Blum, Schwefelsaures Ammoniat** II, 179.  
**Kunheim u. Co., Ammoniatbestimmung** II, 264; Gaswasserverarbeitung II, 221; kohlenſaures Ammoniat II, 252, 253.  
**Kunze, P., Ammoniatgewinnung** II, 38.  
**Kupfferschläger, Salmiakgeist** II, 154.  
**Kurbatow, f. Beilstein.**  
**Ryan, J. G., Holzimprägnirung** I, 491.

## L.

- Ladenburg u. Roth, Lutidin** I, 220.  
**Laganne, Theerblase** I, 327.  
**Lagrange, phosphorsaures Ammoniat** II, 261.  
**Lair, Spülſäuchenverarbeitung** II, 191.  
**Lair, de, f. Girard.**  
**Lambert, f. Etard.**  
**Lambilly, Ammoniatbildung** II, 17.  
**Laming, Ammoniatadsorption** II, 204.  
**Lancaster, f. Swindells.**  
**Landin, f. Groendahl.**  
**Landolt, G., Phenol** I, 192; Tribromphenol I, 560.  
**Landschoff u. Meyer, Phenol** I, 518.  
**Lane, f. Balfour, f. Still.**  
**Langbein, f. Stohmann.**  
**Lange, A., comprimirtes Ammoniat** II, 98; Ammoniatbombe II, 157.  
**Lange u. Heffter, comprimirtes Ammoniat** II, 159, 160.  
**Lange u. Herz, comprimirtes Ammoniat** II, 158, 160.  
**Laurent, Ch., Chrysen** I, 187; Naphtalin I, 171; Phenol I, 191, 514; Pyren I, 186.  
**Laurent, Ch., f. auch Dumas.**  
**Leahy, Anthracen** I, 458.  
**Lebon, Gasfabritation** I, 19, 20; Holzconferbrung I, 273.  
**Leclerc, f. Brullé.**  
**Leclerc, Krejole** I, 199, 547.

- Bederer u. Gintl, Ammoniakgewinnung II, 33.  
 Beede, J. u. Duray, G. H., künstlicher Brennstoff I, 253.  
 Beeds, Phenolbildung I, 192.  
 Behmann, Ammoniatbergitung II, 104; Salmialgeist II, 154.  
 Behmann, J. auch Lent, G. H.  
 Begrand und Dubernard, Ammoniatbildung II, 33.  
 Leigh, John, Benzol I, 64, 159; Nitrobenzol I, 297.  
 Lembach u. Schleicher, Orychinasseptol, Diaphtherin I, 568.  
 Lencauhez, gazogene distillateur II, 38; Spülgaucherverarbeitung II, 194.  
 Lenders, Benzoluntersuchung I, 671.  
 Lengsholz, Ch. u. J., Blaudämpfosen I, 510.  
 Lent, G. H. und Behmann, M. H., Briquettpresse I, 409.  
 Lennard, C., Wech I, 365; Theerblafe I, 316, 372; Theerreinigung II, 282.  
 Lennor, R., Ammoniakalpetet II, 259.  
 Lenz, O. K., Forjunta I, 254, 256.  
 Lesage, Salmial II, 241.  
 Leishhorn, J., Koksosen I, 71.  
 Leypiceau, Vicen I, 189.  
 Lejting, A., Nisirmasse I, 428.  
 Lethaby, Carburirnaphtha I, 635; Leuchtgascarburirung I, 694; Theerproducte I, 388.  
 Letny, Petroleumrückstände I, 129.  
 Leube, Phenolbestimmung I, 563.  
 Levinstein, J., Gasfabrifation I, 24; Kohledestillation I, 52, 113; Klyol I, 681.  
 Levinstein, J., J. auch Smith, Watson.  
 Levy, L. C., Blöphen I, 215.  
 Lew, J., Theerheizung I, 249.  
 Lewes, Acetylenbildung I, 236; Delgas-theer I, 127; Theerbildung II, 282; Theerheizung I, 249; Theerbrennwerth I, 268.  
 Lewis, G. R., kohlenfaures Ammoniat II, 253.  
 Leybold, Leuchtgas I, 47; Theervergasung I, 247.  
 Liebau, Holzimprägnirung I, 496.  
 Lieben, Phenolvorkommen I, 192.  
 Liebermann, C., Benzol I, 130, 211; Phenol I, 197; Thiophen I, 211, 212.  
 Liebermann, C. u. Burg, Braunkohlen-theeröl I, 129.  
 Liebermann, C. u. Seyewitz, Schwefelkohlenstoffnachweis I, 210, 649.  
 Liebermann, C. u. Spiegel, A., Acenaphthenperhydrür I, 176; Thyrsenhydrüre I, 187; Fluorenyhydrüre I, 177; Phenanthrenhydrür I, 185; Vicenhydrür I, 189.  
 Liebermann, C., J. auch Graebe, C.  
 Liebig, J. von, Cyanbildung II, 19.  
 Siegel, Theerheizung I, 251.  
 Limpricht, Anthracen I, 178.  
 Lind, G., Naphthalinreinigung I, 583.  
 Lindner, Rufffänger I, 290.  
 Linton, J. Wibley.  
 Lister, Wundbehandlung I, 567.  
 Litchfield u. Kershaw, flüssiger Brennstoff I, 252.  
 Little, G. W., Naphthalincarburirung I, 592.  
 Livesey, flüssiger Brennstoff I, 264.  
 Livesey, Kidd und Dale, Albcarbonlampe I, 590.  
 Lobry de Bruyn, Ammoniakalpetet II, 256.  
 Lochard, J. Gattermann.  
 Lodge, Rufcondensation I, 291.  
 Lodter, J. Bamberger.  
 Loé, J. Rüberet.  
 Loew, D., Ammoniakbildung II, 2, 4.  
 Lohmann, P., Kohcolfsäure I, 556.  
 Long, J. H., Ammoniaktitration II, 264.  
 Longstaffe, Theerdestillation I, 297.  
 Looft, E., Pyridin I, 219.  
 Lorenz, F., Ammoniakgewinnung II, 79.  
 Lorenzen, G. P., Ammoniakbildung II, 29.  
 Losanitsch u. Zovitschitsch, Ammonialektrolyse II, 103.  
 Lothringer Eisenwerke, Koksosen I, 70.  
 Louguinine, Toluol I, 163.  
 Lowe, C., Phenoldarstellung I, 516, 524, 537; Phenolbestimmung I, 550.  
 Lowe, C. u. Gill, Phenolnatronlauge I, 524; Phenolhydrat I, 537.  
 Lubawin, Pyrrrol I, 230.  
 Lubberger, Ammoniatwasser II, 209; Gaswasserprüfung II, 90.  
 Lucas, Anthracenöl I, 454; Anthracenperhydrür I, 182.  
 Lucas, J. auch Davis, F. H.  
 Luch, C., Anthracenanalyse I, 464.  
 Ludow, Salmialgeist II, 291.  
 Lubowicz, Blaudämpfproceß I, 510.  
 Lüdau, Dachpappenfabrifation I, 278.  
 Lübecke, Ammoniatvorkommen II, 4.  
 Lührig, C., Rectificator I, 629.  
 Lürmann, F., Kokerreibetrieb I, 17, 71, 106; Koksosen I, 69, 76.  
 Lürmann, F., J. auch Otto, C.  
 Lühmann, Schaumverbütung I, 339.  
 Lufin, Holzimprägnirung I, 492.  
 Lunge, G., Abfalläure I, 524, 621; Ammoniakgewinnung II, 79; Ammoniatwasser II, 89, 91; Anthracenreinigung I, 445; Benzol I, 608, 670; Benzolraffinierte I, 616; Gasvolumeter II, 268; Naphthalinreinigung I, 582; Petroleumrückstände I, 129; präparirter Theer I, 412; Theerprüfer I, 412; Schwefeläures Ammoniat II, 168.

Lunge, G. u. Fuchs, J., Ammoniatgewinnung II, 31.  
 Lunge, G., u. Kéler, G. von, Koksensgasbenzol I, 63.  
 Lunge, G. u. Rosenber, Aethylpyridin I, 221; Lutidine I, 221.  
 Lunge, G. u. Schmid, J., Theeruntersuchung I, 109, 395.  
 Lunge, G. u. Smith, J. G., Ammoniatbildung II, 1, 20; kohlenfaures Ammoniat II, 107, 249.  
 Lunge, G. u. Steinkauler, Th., Fluoren I, 177.  
 Lunge, G. u. Wiernik, Salmiatgeist II, 102.  
 Lunge, G. u. Zischode, Phenolgemische I, 201.  
 Luther u. Rose, Theerölampe I, 486.  
 Luge, F., Carbonsäurepräparate I, 571.  
 Lyle u. Hannay, Lucigenlampe I, 485.  
 Lyle, Maxwell, Ammoniatbildung II, 5.

## M.

Mabery, Xylol I, 164.  
 Macadam, Delgasstheer I, 127.  
 Mac Cosh, s. Alexander.  
 Mac Craich, Newton, Kirkland u. Gusson, Theerergasung I, 245.  
 Mac Dougall, Ammoniatadsorption II, 204; Desinfectionspulver I, 294, 570; Gaswasserverarbeitung II, 114.  
 Macintosh, Naphta I, 297.  
 Maday, Hofsengase I, 118, II, 77.  
 Maday u. Hutcheson, Ammoniatbildung II, 17.  
 Maderspach, A. u. Sierich, A., Koksöfen I, 71.  
 Maerker, Carbonsäure I, 566.  
 Magirus, G., Koksöfen I, 71.  
 Mahler, Theerbrennwerth II, 282.  
 Main, R. u. Galbraight, W., Hofsengase I, 116, II, 75.  
 Main, s. Frejenius.  
 Mansfield, Ch., Anilol I, 216; Benzol I, 22, 159, 160, 616; Toluol I, 163; Trimethylbenzole I, 167.  
 Mallet, A., Ammoniatblase II, 150; schwefelsaures Ammoniat II, 168; Carbonsäure I, 27; Theerdestillation I, 370.  
 Mallet, P., Ammoniatcolonne II, 150; Spüljaukendestillation II, 192.  
 Mallet, P. u. Pagniez, Ammoniatblase II, 150.  
 Malo, Léon, Asphaltmastix I, 436.  
 Maquenne, Naphtene I, 151, Terpene I, 152.  
 Marasse, Phenol, I, 193; Rhodanammonium II, 246.  
 Marchisik u. Stevens, Theerfirniß I, 415.

Marqueritte u. Sourdebal, Ammoniatbildung II, 12; Spüljaukendestillation II, 191.  
 Martownikow, Benzol I, 157; Naphtylenhydrüre I, 174; Naphtene I, 150.  
 Martownikow u. Ogloblin, Phenol I, 192.  
 Martownikow u. Spady, Octonaphten I, 151.  
 Martownikow, s. auch Konowalow, s. auch Sawitsch.  
 Marks, Benzolextraction I, 62.  
 Marriot, W. G., Ammoniatgewinnung II, 31.  
 Marsais, s. Ferrand.  
 Martellière, de la, Gaswasserverarbeitung II, 114.  
 Martin, G., Koksöfen I, 71.  
 Marzell, S., Carbonsäure I, 530, 540.  
 Maschinenfabrik Germania, vorwärts J. Schwalbe u. Sohn, comprimirtes Ammoniat II, 156.  
 Mather, schwefelsaures Ammoniat II, 190.  
 Mathieson u. Sawliczet, Ammoniatgewinnung II, 20.  
 Mathieson, F. D., Ammoniatgewinnung II, 36.  
 Mason, A., Destillationsapparat I, 374.  
 Mathews u. Goulden, Wassergastheer I, 124.  
 Mathews, s. auch Hodgkinson.  
 Mattar, St., Dachpappe I, 281.  
 Maxwell, W., Theerblase I, 308.  
 Mageline, Briquettpresse I, 407.  
 Mageline, s. auch Revollier.  
 Meadowes, W. A., schwefelsaures Ammoniat II, 203.  
 Meffert, F., Theerölzerlegung II, 278.  
 Mehner, Ammoniatbildung II, 11, 18.  
 Meißle, J. s. Arrol, W.  
 Meißler, Lucius u. Brüning, Anthrachinonprobe I, 466.  
 Mellow, Benzolgewinnung I, 48.  
 Mendelejew, Destillationsapparat I, 671.  
 Mertens, Theerergasung I, 246.  
 Messinger, Thigene I, 213.  
 Messinger und Bortmann, Phenolbestimmung I, 563.  
 Meyke, Carbonsäure I, 541.  
 Meyer, Emil, Ammoniatgewinnung II, 33.  
 Meyer, E. von, Schwefelkohlenstoffnachweis I, 210.  
 Meyer, Victor, Indopheninreaction I, 162; Thiophen I, 210, 230.  
 Meyer, Victor u. Calm, A., Thiophen I, 211.  
 Meyer, Victor u. Kreis, G., Thiophen I, 212.  
 Meyer, Victor u. Sandmeyer, Thiophen I, 211.

Michel, f. Galler.  
 Micheroux, Dillon de, Koksosen II, 275.  
 Middleton und Detombay, Briquettedruckpresse I, 407.  
 Millar, George u. Co., Theerblase I, 356.  
 Miller, f. Armstrong.  
 Miller, von, f. Döbner.  
 Mills, C., Phenolnatrium I, 525; Theerdestillation I, 303; Theerzusammensetzung I, 138.  
 Mills, W., Fluorammonium II, 243.  
 Milne, J. M., Ammoniakbestimmung II, 93.  
 Minnuni, G., Schwefelkohlenstoffnachweis I, 210.  
 Mitschell, J. L., f. Irwine.  
 Mitscherlich, Benzol I, 158.  
 Möhlau u. Berger,  $\alpha$ -Phenyl-naphthalin I, 176.  
 Mörth, F., flüssiger Brennstoff I, 254, 264.  
 Mohler, Collidine I, 222; Picolin I, 220.  
 Mohrmann-Laubuhr, Ammoniakbildung II, 13.  
 Moll, F., Holzimprägnirung I, 491.  
 Monari, A. u. Scoccianti, L., Pyridin I, 219.  
 Mond, L., Ammoniakbildung II, 10, 13, 56; Ammoniakgewinnung I, 115, II, 31, 64; Generatorgas I, 115, II, 64; Kohlenwasserstoffgas I, 120; Theergas I, 245.  
 Morin, Ch., f. Claubon, C.  
 Muck, Dechunterfuchung I, 433; Steintohle I, 3, 5.  
 Mueh, f. Sintier.  
 Mueller, F., Rußcondensation I, 291.  
 Müller, G., Carbonsäure I, 539, 540.  
 Müller, M., Ammoniakbestimmung II, 268; Ammoniakbildung II, 53.  
 Müller, W. und Geisenberger, C., Ammoniakbildung II, 7.  
 Müller-Pad, f. Elvers.  
 Munt, Phenolvorkommen I, 192.  
 Muschamp, f. Gengst.  
 Murdoch, Gasfabrication I, 19, 20.  
 Muter, Naphthalinbestimmung I, 555; Wasserbestimmung I, 565.  
 Muter u. de Konigh, Desinfections-pulver I, 577.  
 Mutter und Dawson, Probenehmer I, 648.  
 Mylius, Carbonsäure I, 542; Abwässer-verarbeitung II, 196.

## N.

Nasse, Steinkohlenvorrath I, 7.  
 Nast, Ammoniakgewinnung II, 27.  
 Raumann, Benzol I, 160; Destillation I, 343.

Lunge-Röhler, Steinkohlentheer. II.

Reilson, G., Summerlic-Proceß I, 116, II, 74.  
 Reilson, A. u. Snodgrass, J., Ammoniakgewinnung II, 43.  
 Reimle, Ammoniakvorkommen II, 4.  
 Reinhaus, J. W., Koksosen I, 71, 88.  
 Rendi, Kofsäure I, 205.  
 Repp, Rußosen I, 287.  
 Reuberg, Chlorammonium II, 109.  
 Neue Augsburger Rattunfabrik, Carbonsäure II, 286.  
 Reuhaus, W. u. Henniges, C., Briquettedruckpresse I, 409.  
 Reujean, Naphthalinzerger I, 583.  
 Reumann, Repler's Reagens II, 263.  
 Reumayer, H., Ammoniakabsorption II, 79, 204.  
 Reuninger, R. F., Rauchcondensation I, 291.  
 Newton, Cyanbildung II, 12; Gaswasser-verarbeitung II, 173; Schwärze I, 294.  
 Newton, f. auch Mac Crahen.  
 Nicholson, A. G., bituminöse Schiefer I, 239.  
 Nicholson, Th., Koksosen I, 70.  
 Nickels, Anthracenunterfuchung I, 470; Benzolunterfuchung I, 673, 675; Phenyl-naphthylcarbazol I, 470; Schwefelkohlenstoffbestimmung I, 675.  
 Nicol, Anthracenbestimmung I, 472.  
 Nietsch, Phenolbestimmung I, 563.  
 Nilisow, Erdbüchsfände I, 132.  
 Nithad, R., Ammoniakgewinnung II, 8.  
 Nobel, Gebrüder, Forjunta I, 260.  
 Nöbling, C., Anthrole I, 204; Isocyanüre I, 231; Paraglysol I, 683.  
 Nöbling, C. u. Palmar, Nethylbenzol I, 168.  
 Noerdlinger, H., Saprol I, 569; Schweröl II, 285; Theerfresol I, 545.  
 Nöthling, Apphalkimitation I, 418; Eisenslade I, 416.

## O.

Oechelhäuser, Pauwells-Dubochet-Koksosen I, 66.  
 Oechsner de Conind, f. Thenius.  
 Oehler, C., Anilin II, 281.  
 Ogloblin, f. Martownitow.  
 Orndorff u. Cameron, Paranthracen I, 182.  
 Oros, O. D., Theerheizung I, 252.  
 Ost, G., Pyridinnachweis II, 154.  
 Ostermeyer, Phenanthren I, 185.  
 Ostermeyer, f. auch Fittig, R.  
 Otto, C., Koksosenther I, 112; Hoffmann-Otto-Ofen I, 77; Condensationseinrichtungen I, 85; Regenerativ-Ofen I, 87.  
 Otto, Dr. C. u. Co., Koksöfen I, 70, 75, 76, 82; II, 275, 276.

Otto, Dr. C. u. Lürmann, F., Koks-  
öfen I, 70.  
Otto, Dr. C., s. auch Hoffmann.  
Otto, Josef, Dachpappe I, 281.  
Otto, R. u. Bedurfs, Creolin I, 488.  
Otto, R., s. auch Bedurfs.  
Owen u. Church, Lutidin I, 220.

## P.

Paal, *α-β*-Thiogen I, 214.  
Paal u. Büchel, *α-β*-Thiogen I, 214.  
Pampe, F., Ammoniakcolonne II, 153.  
Paradis, von, Holzconserverung I, 274.  
Parent, J. Gueguen.  
Parker, J. Walker.  
Passmore, J. Gelbing.  
Pataky, G. u. W., Ammoniakgewinnung  
II, 36.  
Paternò u. Fileti, Anthracen I, 178.  
Pattinson, J., Naphthalincarburirung I,  
590.  
Pattinson, W. W., Jameson-Defen I,  
73.  
Pauli, Ph., Ammoniakbildung II, 20.  
Pauwells-Dubochet, Koksöfen I, 66,  
72.  
Payne und Clarke, Pechverwerthung I,  
403.  
Pearson, W., Creolin I, 488.  
Pebal u. Freund, Phenolvorkommen I,  
192.  
Pelcker Zuckerraffinerie, Ammoniak-  
gewinnung II, 37.  
Pehiney u. Co., Ammoniak II, 119.  
Pelletier u. Walter, Succiferen I, 189;  
Lolual I, 163; Trimethylbenzol I, 167.  
Pelouze, Naphthalin I, 593; Theeröl I,  
161.  
Pelouze u. Cahours, Heptylen I, 150.  
Pelouze und Audouin, Leuchtgas-  
reinigung I, 44.  
Pelton, Holzconserverung I, 493.  
Perkin, Anthracen I, 446, 451, 458;  
Anthracenprobe I, 463, 469; Anilin-  
farben I, 22; Paraffin I, 147.  
Perkin und Hodgkinson, Anthracen I,  
178.  
Perkin u. Rébay, G., isomeres Inden  
I, 170.  
Pernolet, Koksöfen I, 68, 74, 90.  
Pernigna, J. Röschlin.  
Perret, E., Anthracen I, 453.  
Perret, M., Ammoniakfabrikation II, 212.  
Perroz, Kojolssäure I, 204.  
Peters, Phenol II, 280.  
Peterston, J. Krayenbühl.  
Pettenkofer, M., Ammoniak II, 104;  
Desinfection I, 571.  
Pfannen Schmidt, Gaswasserverarbeitung  
II, 115.

Pfeiffer, Gaswasserdestillation II, 290;  
Natronwäscher II, 291.  
Pfrenger, M., Creolin I, 574.  
Philip, J. Bamberger.  
Philip, Carborngengas I, 592.  
Phillips, J. Holland.  
Phipson, Rhodanammonium II, 245.  
Pieper, C., Ammoniakbildung II, 41.  
Pieper, C., Fellner und Ziegler,  
Ammoniakgewinnung II, 41.  
Pintsch, J., Delgas I, 125.  
Pisani, J. Friedel.  
Planchair, Ammoniakgewinnung II, 43.  
Planchair, J. Bunjen, K.  
Pöleke, Ammoniakgewinnung II, 32.  
Pöpel, M., Schwefelsaures Ammoniak II,  
210.  
Pollak, J. Donath.  
Poggio und Boissière, Blutlaugensalz  
II, 12.  
Price, A. P., Ammoniakabsorption II, 60.  
Prohse, G., Theerdestillation I, 376, 384.  
Proschwitzky, Ammoniakgewinnung II,  
30.  
Bryce, Delgastheer I, 127.  
Pschorr, R., Phenanthren I, 184.  
Puls, Pechdestillation I, 423.

## Q.

Quaglio, J., Koksöfen I, 70.  
Quantin, G., Theerbäsen I, 154.

## R.

Rabe, P., Phenanthren I, 185.  
Radziszewski u. Wispet, Pararyl-  
bestimmung I, 683.  
Ramfay u. Young, Ammoniak II, 99.  
Ramfay, J. auch Williams, R. J.  
Raoult, Ammoniak II, 256.  
Rasch und Brock, Ammoniakbildung  
II, 22.  
Raschig, F., „Kresol Raschig“ I, 567;  
Kresoltrennung II, 285.  
Raschad, Vico I, 189.  
Raspe, C., kohlen-saures Ammoniak II,  
253.  
Rau, D., Leuchtgas-carburirung I, 694.  
Rave, Abfallsäure I, 618.  
Readman, J. R., Ammoniakbildung II,  
18.  
Redwood, W., Ammoniakgewinnung II,  
22, 44; Ammoniakwasser II, 290; Rajud-  
und Astattheigung I, 26; Petroleum-  
rückstände I, 130; Reinigungssäure II, 22.  
Reformaghi, Naphthensynthese I, 152.  
Regnault, Benzol I, 160; Destillations-  
apparat I, 665; Pechkammer I, 367.  
Reichardt u. Bueß, Cyanbildung II, 37.

- Reichenbach, Kreosot I, 191.  
 Reichsanstalt, technische, Steinkohlen-  
 theerde I, 693.  
 Reichsgesundheitsamt, Desinfections-  
 flüssigkeit I, 570.  
 Reid, Th., s. Culloch, J. Mc.  
 Reingruber, Methylnaphtaline I, 275.  
 Reinhard, C., s. Röbker, E.  
 Reinhard, C. u. Haubel, Phenolbro-  
 mirung II, 286.  
 Reinisch, Steinkohlenbestandtheile I, 5.  
 Reiffert, A., Anthracen I, 180; Para-  
 xylol I, 165.  
 Reissmann, Ammoniumbicarbonat II, 105.  
 Reiter, J., s. Berres, J.  
 Remy, R., Kokerbetrieb I, 71; Koks-  
 ofentheer I, 112.  
 Remy u. Erhart, Anthracenreinigung I,  
 449.  
 Renant, J. Benut.  
 Renard, Naphtene I, 151; Tetrahydro-  
 benzol I, 164.  
 Renshaw, D., s. Ritchfield, G.  
 Reuß, W., Creolin I, 574; Lysol und  
 Sapocarboll I, 490.  
 Reuter, A., Kholotrennung I, 653.  
 Revollier u. Mageline, Briquettpresse  
 I, 408.  
 Reyhe, G. W. u. Söhne, Carboltafeln  
 I, 571.  
 Reynolds, Kohlenvorrath I, 7.  
 Richard, C., Dachpappenanstrich I, 283.  
 Richardson, Carbolssäure I, 196, 543;  
 Theerheizung I, 249.  
 Richardson, s. auch Ronalds.  
 Richter, C., comprimirtes Ammoniat II,  
 160.  
 Richters, Th., Ammoniatgewinnung II,  
 31, 60.  
 Richters, Th. u. Hagen, Kloakenwasser-  
 verarbeitung II, 26.  
 Riebeck, Mischapparat I, 609.  
 Riedinger, Delgas I, 125.  
 Riehm, P., Krefolotrennung I, 199, 546.  
 Ries, Ammoniatabsorption II, 27; Leucht-  
 gascarburirung I, 694.  
 Riley, G., Theermacadam I, 420.  
 Ris, Dinaphylcarbazol I, 233.  
 Ritthausen, Xylol I, 164.  
 Rives, Holytheersurrogat I, 274.  
 Robbins, Holzconservirung I, 273.  
 Robinson u. Goodwin, Theerbasen I,  
 228.  
 Robiquet u. Colin, Crjfen I, 187.  
 Röbker, Gebrüder, Koksosen I, 70.  
 Roedelius, W., Dachpappenanstrich I, 282.  
 Röding, B., Rauchcondensation I, 291.  
 Röbker, G., Kupfervitriol I, 621, II, 220.  
 Röbker, E. u. Reinhard, C., Rauchgas-  
 entzung I, 290.  
 Rohart, Schwerölverarbeitung I, 478.  
 Rolle, Mischapparat I, 609.  
 Ronalds, Cannelkohlentheer I, 37.  
 Ronalds und Richardson, Theeröl-  
 reinigung I, 617.  
 Roos, Carbolssäureuntersuchung I, 556.  
 Roscoe, Cyclopentadien I, 155; Theer-  
 destillation I, 217.  
 Roscoe u. Dittmar, Ammoniat II, 101.  
 Rose, s. Luther.  
 Rosenberg, s. Lunge, G.  
 Rosenstiehl, Toluol I, 163.  
 Rosenthal, Carbolssäure I, 193; Pyridin-  
 basen I, 219.  
 Rosetti, s. Bray, G. de.  
 Rossel u. Franc, Ammoniatgewinnung  
 II, 11.  
 Roth, C., Ammoniatjalpeter II, 257.  
 Roth, s. auch Rabenburg.  
 Rothwell, Koksproduction I, 28.  
 Rousseau, Ammoniatdestillation II, 151.  
 Roustan, R. G. de, Ammoniatgewinnung  
 II, 294.  
 Rudnew, Petroleumvergasung I, 130.  
 Rüdeler, Loö u. Gumbert, Ammoniat-  
 gewinnung II, 38.  
 Rüdeler, s. auch Bauer, Th. von.  
 Rütgers, Jul., Carbolssäure I, 549; Holz-  
 conservirung I, 495.  
 Rube, Engelde u. Krause, Ammoniat-  
 colonne II, 152.  
 Rubitschug, Aphaltimitation II, 284.  
 Ruffi, *α-α*-Thiozen I, 214.  
 Runge, Anilin I, 218; Brunolssäure I,  
 205; Carbolssäure I, 191, 514; Chinolin  
 I, 225; Pyrrrol I, 229; Rosolssäure I,  
 205; Ruß I, 294.  
 Ruppert, O., Koksosen I, 70, 90;  
 Theerschneider I, 306.  
 Rusch, Chloritcement I, 419.  
 Ruszig, Steintohlenbildung II, 270; Theer-  
 bildung II, 281.  
 Ruybete, J. van, Ammoniatbildung  
 II, 26.

## S.

- Sadler, S. A., Koksosentheer I, 108.  
 Sadler, S. A. u. Co., Benzolgewinnung  
 I, 65.  
 Saint Martin, W. de, flüssiger Brenn-  
 stoff I, 253.  
 Salkowsky, Phenol I, 192, 196.  
 Sallen, G., Koksosen I, 71.  
 Salomon, G. A., s. Hood, J. J.  
 Salomons, Leuchtgascarburirung I, 694.  
 Salzer, Carbolssäure I, 560.  
 Salzmann, s. Wichelhaus.  
 Sandgren, Forjunta I, 257.  
 Sandmeyer, s. Meyer, Victor.  
 Sauer, A., Saturator II, 200.  
 Sauffure, Ammoniatbildung II, 4.  
 Savalle, D., Colonnenapparat I, 643.

- Samil'sch u. Markownikow, Allylen I, 154.
- Schacherl, G., Kohlenwasserstoffe I, 556.
- Schaefer, E., Phenol I, 196, 197.
- Schaffner u. Helbig, Schwefelregenerierung II, 213.
- Schauer, A. von, Theerproduction I, 26.
- Scheithauer, Delgasstheer I, 127; Pyridinbasen I, 595.
- Schenk zu Schweinsberg, E. von, Pechunterjuchung I, 433; Prekohlensfabrification I, 409.
- Schenkel, Jul., Sapocarboll I, 489.
- Scherges, Sozial I, 569.
- Schering, Kristeol, I, 567.
- Schepopal, G., f. Veith, A.
- Scheurer-Kestner, Kohledestillation I, 113, II, 47.
- Scheurle, Saprol I, 569.
- Schiele, f. Knobloch.
- Schiller, R., Ammoniakgewinnung II, 33.
- Schilling, E., Steinkohle II, 46; Steinkohlendestillation II, 52, 57.
- Schleifische Kohlen- und Kokswerke, Koksöfen I, 70, 90.
- Schlidum, Phenolunterjuchung I, 560.
- Schlosser, E. und Ernst, A., Rußcondensation I, 291.
- Schmalz, J., Koksöfen I, 70.
- Schmid, J., f. Lunge, G.
- Schmidt, Benzol I, 159; Carbonsäure I, 542.
- Schmidt u. Schulz, Dithienyl I, 216.
- Schmidt, f. auch Kolbe.
- Schmidtborn, Salmiakgewinnung II, 230.
- Schmitz, C., comprimirtes Ammoniak II, 155.
- Schmitz, S., Ammoniakausbeute I, 136.
- Schnauder u. Bergmann, Pech II, 284.
- Schneider, Ammoniakblase II, 152; Carbonsäure I, 542; Spülwässerbehandlung II, 26.
- Schneider, f. auch Engler, C.
- Schniewindt, Koksöfen II, 276; Leuchtgas aus Koksöfen II, 273.
- Schnitzler, Phenolnatronlauge I, 521.
- Schönlein, Ammoniakbildung II, 2.
- Schorlemmer, C., Butan, Hexan I, 146; Acetylene I, 154; Heptylen I, 150.
- Schotten, f. Tiemann.
- Schpakowsky, f. Hydon.
- Schrader u. Behrend, Desinfectionsmittel I, 570.
- Schreib, G., kohlensaures Ammoniak II, 254.
- Schröder, G., Schaumverhütung I, 339.
- Schryver, Carbonsäureuntersuchung I, 558.
- Schulke u. Mayr, Lyjol I, 489.
- Schützenberger u. Jonine, Paraffine I, 150.
- Schuller, Anthracenublimation I, 454.
- Schulz, G., Anthracen I, 459; Benzol I, 658, 659; Gasankalten I, 23; Theerproducte I, 394; Schwefelregenerierung II, 285.
- Schulz, G., f. auch Zapp; f. auch Schmidt; f. auch Ströbmer.
- Schulzen u. Raunyn, Phenolbildung I, 192.
- Schulz, R., Holzimprägnierung I, 496.
- Schulze, R. G., Aceton und Alkohol I, 191; Benzoesäure I, 191; Benzol I, 159; Benzolnitril I, 231; Carbolöl I, 520; Kohlenwasserstoffe I, 235; Lutine I, 221; Methylbiphenylamin I, 177; Methylnaphtaline I, 175; Methylthiophen I, 212; Naphtole I, 203; Phenole I, 235; Picoline I, 220; Pyridinbasen I, 597; Theerbekandtheile I, 243; Theerkreole I, 199, 545; Tetramethylbenzole I, 167, 168; Thiophen I, 211; Thiogene I, 213; Xylenole I, 203.
- Schumann u. Rüdler, Gasreiniger I, 47.
- Schwarz, E. u. Baujchlicher, Abfallsäure I, 620.
- Schwarz, H., Anthracenprobe I, 468; Pyrokreole I, 201.
- Schwarz, R., f. Stein, M.
- Schweikinger, Phenol I, 195.
- Scoccianti, L., f. Monari, A.
- Seidel, Gaswasserprüfung II, 88; kohlensaures Ammoniak II, 120.
- Seidler, kohlensaures Ammoniak II, 252.
- Seiffert, G. W., Abwasserbehandlung II, 196.
- Seigle, A., Erdbückelstände I, 133; flüssiger Brennstoff I, 264.
- Seiler, F., Carbonsäureanalyse I, 555.
- Sell, Carbonsäure I, 514.
- Selwyn, flüssiger Brennstoff I, 253.
- Semet, L. u. Solway, E., Koksöfen I, 15, 70, 72, 90.
- Semmler, G., Gymbildung I, 240.
- Serle, G., f. Becher, J.
- Servier, Gasreiniger I, 46.
- Seybold, Kreol I, 546.
- Seyewitz, f. Liebermann.
- Sharp, Carbonsäurefabrification I, 540.
- Shaw, Carbonsäure I, 566.
- Shaw, f. auch Bidley.
- Sicha, Phenol I, 196, 541.
- Sicard, Salmiak II, 22, 228.
- Siebel, A., Fohlrpappe I, 281.
- Siebel, G. jun., Kapphalincarburation I, 592.
- Siemens, Regeneratoren I, 75; Spiraldesfector I, 289.
- Siepermann, W., f. Goldberg.



- Siepmann, Steinkohlenbestandtheile I, 5.  
 Sierich, A., s. Maderspach, A.  
 Simon, H., Koksöfen I, 68, 70, 90, 96;  
 Kokerindustrie I, 69.  
 Simon, H. u. Smith, Watson, Gas-  
 generatoren II, 68; Koksöfen I, 70.  
 Sintier u. Mühé, Spülmaschinenverar-  
 beitung II, 191.  
 Sisson, J. Spence.  
 Straup, J., Chinolin I, 224.  
 Smet, Koksöfen I, 65.  
 Smith, A., Knab-Carvès-Ofen I, 68;  
 Koksäure I, 205.  
 Smith, C. E., Carbonsäureanalyse I, 557.  
 Smith, J. H., Ammoniaklösungen II, 101.  
 Smith, J., Theerheizung I, 264.  
 Smith, J., s. Chambers, A. M.  
 Smith, Watson, Alkohol I, 191;  
 Ammoniak I, 430, II, 52; Ammoniak-  
 wasser I, 616; Amylen I, 149; Anilin  
 I, 218; Anthracen I, 36, 179, 429, 455,  
 459; Benzol I, 159; Carbonsäure I,  
 192, 242, 519, 533, 540, 548, 551;  
 Carbolöl I, 348; Dinsmoreproceß I,  
 247; effigiales Ammoniak II, 262;  
 Koksöfen I, 71; Naphthalinblase I, 580;  
 Reichöl I, 513; Rohnaphta I, 607;  
 Salmiakgeist II, 135; Schwefelsäures  
 Ammoniak II, 110, 185, 199; Schwefel-  
 kohlenstoff I, 209, 649; Schweröl I, 474;  
 Theerbajfins I, 300; Theerbildung I,  
 121; Theerblaten I, 312, 337, 386;  
 Theerheizung I, 264; Theerproducte I,  
 389; Theeruntersuchung I, 394; Theer-  
 firmiß I, 416; Theerorten I, 37, 38,  
 67, 108, 114, 121, 248; Steinkohle I,  
 52; Xylenole I, 202.  
 Smith, Watson u. Chorley, Stein-  
 kohle I, 4.  
 Smith, Watson u. Levinstein, J.,  
 Steinkohle I, 391.  
 Smith, Watson u. Staub, Koksäure  
 I, 205.  
 Smith, Watson, s. auch Lunge, G.;  
 s. auch Simon, H.  
 Société Anonyme des Matières  
 colorantes et Produits chi-  
 miques, Thiopphen I, 652.  
 Société Anonyme des Produits  
 chimiques du Sud-Ouest, Ammo-  
 niakblase II, 152; Ammoniakdestillation  
 II, 118.  
 Société Anonyme Lorraine in-  
 dustrielle de Hussigny, Ammo-  
 niakgewinnung II, 79.  
 Société l'Azote, Ammoniakbildung  
 II, 7.  
 Société Oléo-Graisse, Abfalläure  
 I, 618.  
 Société pour le Traitement Ra-  
 tionnel des Vidanges, Ammo-  
 niakgewinnung II, 115.  
 Soldenhoff, R. von, Koksöfen I, 70,  
 76.  
 Solvay, E., Ammoniakgewinnung II, 6;  
 concentrirtes Ammoniakwasser II, 121.  
 Solvay, E., s. auch Semet, L.  
 Solvay, E. u. Co., Ammoniakdestilla-  
 tion II, 148; Salmiakgeist II, 148;  
 Semet-Solvay-Ofen I, 106.  
 Sommer, E., Dachtbeer I, 283.  
 Sourdeval, J. Margueritte.  
 Spady, J. Markownikow.  
 Spalteholz, W., Creolin I, 575.  
 Spence, Rhodanammonium II, 245.  
 Spence u. Gilchrist, Ammoniakcolonne  
 II, 191.  
 Spence u. Sisson, Gaswasserdestillation  
 II, 118.  
 Spiegel, L. J. Liebermann, C.  
 Spilker, Carboläure I, 542.  
 Spilker, s. auch Kraemer, G.  
 Spindler, Heptanaphten I, 152.  
 Sprenger, Creolin I, 488.  
 Staedel, W., m-Kresol I, 199.  
 Staedel, W. u. Bölg, m-Kenol I, 202.  
 Städeler, Phenolverkommen I, 192.  
 Stahl Schmidt, Steinkohle I, 272.  
 Staub, J. Smith, Watson.  
 Stauber, F., Koksöfen I, 71.  
 Stauf, Kohledestillation I, 20.  
 Staveley, W. W., Benzolprüfung I,  
 666; Carbonsäure I, 517; Desinfections-  
 pulver I, 577; Pechtols I, 430; Theer-  
 destillation I, 242.  
 Steavenson, Vernolez-Ofen I, 68.  
 Steffens, H., Ammoniakgewinnung II,  
 37.  
 Stein, L., Steinzug I, 592.  
 Stein, M. u. Schwarz, R., Ammo-  
 niakbestimmung II, 92.  
 Steinkauler, J. Lunge, G.  
 Steinmüller, L. u. C., Rectificator I,  
 629.  
 Sternberg, L., Ammoniakbildung II, 84.  
 Stenhouse, Leuchtgascarburation I, 694.  
 Stenhouse u. Grove, Naphthalinreini-  
 gung I, 583.  
 Steuart, J. Fane.  
 Stevens, J. Marquis.  
 Stier, H., Koksöfen I, 70.  
 Still u. Lane, Theervergasung I, 245.  
 Stinnes, H., Koksöfen I, 71.  
 Stofmeier u. Thurnauer, Carbonsäure  
 I, 552.  
 Stöhr, Pyridinbasen I, 219.  
 Stoermer, R., Methylcumaron I, 208.  
 Stohmann, Kleber u. Langbein,  
 Anthracen I, 181; Benzol I, 160.  
 Stolle, Ammoniakvorkommen II, 4.  
 Storch, L., Phenoluntersuchung I, 564.  
 Stord u. Strobel, Rhodanammonium  
 II, 245.  
 Straßer, J. Bamberger.

Stringfellow, Theerverarbeitung I, 295.  
 Strobel, s. Stord.  
 Ströbmer, F., Koksöfen I, 70.  
 Ströbmer F., u. Schulz, Koksöfen I, 68, 69.  
 Strombeck, H. von, comprimirtes Ammoniat II, 155, 158.  
 Sudow, Delgas I, 125.  
 Subheim u. Koppen, Naphthalinlündhölzer I, 592.  
 Süvern, Desinfectionsmittel I, 294.  
 Sutherland, Generatortheer I, 114.  
 Sutton, J. W., Naphthalincarbonation I, 592.  
 Swindell, Ammoniatbildung II, 12.  
 Swindell u. Lancaster, Ammoniatgewinnung II, 74.  
 Swoboda, Desinfectionspulver I, 577.

## I.

Täuber, Carbazol I, 232.  
 Täuber u. Löwenherz, Carbazole I, 233.  
 Tamman, G., Methylnaphthalin II, 279; Naphthalin I, 587.  
 Tappeiner, Cellulosezerlegung I, 2.  
 Tarbutt, P., Theerheizung I, 253.  
 Tatisof, Ammoniatgewinnung II, 75.  
 Tawildarow, Nonon I, 157.  
 Taylor, J., Delgas I, 125.  
 Teed, F. G., kohlen-saures Ammoniat II, 252.  
 Teichmann, G. R., Ammoniat II, 290.  
 Terret, R., Ammoniatgewinnung II, 58.  
 Tessier du Rothay, Ammoniatbildung II, 10.  
 Thalwiger, R., Ruß II, 288.  
 Thénius, G., Methylpyridin I, 221; Asphaltimitation I, 418; Coridin, Rubidin, Viridin I, 223; Kohledestillation I, 43; Lutidin I, 220; Parvolin I, 222; Ruß I, 431; Schweröl I, 481; Wagenfett I, 481.  
 Thénius, G., s. auch Decksner de Conind.  
 Thiriart u. Co., Theerdestillation I, 371.  
 Thomas, flüssiger Brennstoff I, 264.  
 Thompson, J. B., s. Rickmann.  
 Thomsen, J. u. Tommasi, D., Ammoniumhydrat II, 101.  
 Thomson, L., Cyanalium II, 12.  
 Thomson, W., Benzoluntersuchung I, 669.  
 Thorneycroft, Koksproduction II, 272.  
 Thorpe, Destillation I, 343.  
 Thurnauer, s. Stadmeier.  
 Tidy, G. M., Kreosotiren I, 504; Kreosotöl I, 506; Gaswasserverarbeitung II, 119; Steinkohle II, 45, 51.

Tieftrunk, Naphthalin I, 172; Ammoniakblase II, 142; Ammoniakkosten II, 162.  
 Tiemann u. Schotten, Theercreosol I, 545.  
 Toldi, Theerdestillation I, 327; Theerproducte I, 388.  
 Töth, Carbonsäureuntersuchung I, 552.  
 Tralls, Ammoniatalaun II, 21.  
 Treddar, G. F., Briquettpresse I, 409.  
 Trewby, Theerheizung I, 249.  
 Trewby u. Fenner, Theerdestillation I, 324, 353.  
 Trommsdorff, Sozjodol I, 569.  
 Truchot, P., Ammoniatbildung II, 5; Semet-Solvay-Ofen I, 27; Koks-ofenstatistik I, 71.  
 Tschelnig, Rosolsäure I, 205.  
 Tscherniac u. Günzburg, Rhodan-ammon II, 243.  
 Tuder, G. R., Ammoniatbildung II, 10.  
 Twinch, Ammoniatbildung II, 7.

## II.

Uhl u. Co., Ammoniatgewinnung II, 34.  
 Ullmann, s. Graebe, G.  
 Ultsch, Ammoniatbildung II, 1.  
 United States Smokeless Powder Company, ätzsaures Ammoniat II, 262.  
 Unverdorben, Anilin I, 218; Picolin I, 220.  
 Urban, Gahnpipette II, 160.

## B.

Bacherot, M., s. Gerold, J.  
 Vale, s. Bivesey.  
 Valenta, s. Eder.  
 Vaubel, Carbonsäureanalyse II, 286; Kreosole I, 553, 564; s. a. Reinhard.  
 Vaughan, J., Theerblasenausrüstung I, 347.  
 Vaureal, s. Hennebutte.  
 Vedle, Colonnenapparat I, 641.  
 Veith, A. u. Schestopal, Abfall-säure I, 620.  
 Versmann, Anthracen I, 180.  
 Versmann, s. auch Fenner.  
 Vibrans, Ammoniatgewinnung II, 32.  
 Vincent, G., Ammoniatgewinnung II, 32; Benzolbildung I, 164; Phenolnatrium-lauge I, 521; Steinkohlen-theer I, 307.  
 Vincent, G. u. Delachanal, Acetonitril I, 231; Alkohol I, 190; Essig-säure I, 191; Schwefelkohlenstoff I, 209.  
 Vogel, A., Ammoniatvorkommen II, 4; Benzolgewinnung I, 50.  
 Vogler, kohlen-saures Ammoniat II, 107.

Bohl, Kreosotiren I, 493; Mercaptane I, 216; Naphthalin I, 581; Schwerdlerzeugung I, 478; Theerdestillation I, 370.  
 Boigt, Rischmaschine I, 609.  
 Boigtländer, f. Dennstedt.  
 Bolhard u. Erdmann, Thiophen I, 211; Thiotolen I, 213.  
 Borster u. Grüneberg, Ammoniakabsorption II, 60; schwefelsaures Ammoniat II, 160.  
 Bortmann, f. Messinger.  
 Sulpicius, Carbonsäureuntersuchung I, 544.

### W.

Wachendorff, f. Zinde.  
 Wächter, Kohlensaures Ammoniat II, 253.  
 Wagner, P., Azotometer II, 265; Ammoniakstickstoff II, 49.  
 Wagner, R. von, Chlorammonium II, 6.  
 Wahlberg, Ammoniakalpeter II, 258.  
 Walker, W., Ammoniakcolonne II, 189.  
 Walker, W. u. Parker, Rußcondensation I, 291.  
 Walker, W., u. Smith, Schwerdlerzeugung I, 478.  
 Walker, C., Carbolol I, 513; Phenolreactionen I, 197.  
 Walker, J., Carbonsäure I, 544.  
 Walker, J., f. auch Graebe, C.; f. auch Pelletier.  
 Wangenheim, C. von, Torfmulltheersack I, 281.  
 Wanklyn, J. A., Gaswasserzusammensetzung II, 84; Destillation I, 343; Kohledestillation I, 39, II, 55; Steinkohlenverbrauch I, 24.  
 Wanklyn, J. A., f. auch Bolton, J. F.  
 Warren, Benzol I, 160; Cumol I, 167; Hexan I, 146; Pechdestillation I, 430; Toluol I, 163.  
 Wassermann, O., Rauchgasreinigung I, 290.  
 Watin, Briquettpresse I, 408.  
 Watson, f. Hengst.  
 Weber, C. F., Dachpappe I, 275.  
 Weber, f. auch Hartenstein.  
 Wechseltmann, L., Rostofen II, 275.  
 Wedemeyer, Fäkalienverarbeitung II, 27.  
 Wedge, U., Abfallsäure I, 622.  
 Weidel u. Ciamician, Phenol I, 193.  
 Weigel, f. Kelly.  
 Weigelt, R. G., Rauchgasreinigung I, 291.  
 Weiler, Methylnaphthalin I, 183.  
 Weinmann, Ammoniakbildung II, 5.  
 Weinreb, Tribromphenolbrom I, 561.  
 Weig, schwefelsaures Ammoniat II, 48.  
 Weldon, Rolereibetrieb I, 113.  
 Wellstein, Ammoniakabsorption II, 79, 204.

Wendt, G., Methylnaphthaline I, 175.  
 Werner u. Pfeleberer, Destillationsapparat II, 283.  
 Westphal, Naphtabrenner I, 254.  
 Weyl, C., Carbonsäurebestimmung I, 581.  
 Weyl, Creolin I, 574; Phenolbildung I, 192.  
 Weylandt, f. Krafft.  
 White, J. F., f. Jackson, L.  
 Wichelhaus, Methylnaphthaline I, 175.  
 Wichelhaus u. Salzmann, Braunkohlentheeröl I, 129.  
 Widmann, Theerdestillation I, 361.  
 Wiernik, f. Lunge, G.  
 Wigan, f. Bryan.  
 Wilbrand u. Heilstein, Toluol I, 163.  
 Wildhagen, Firniß I, 274.  
 Wilhelm u. Wobnstadt, Druckerchwärze I, 294.  
 Williams, Asphaltimitation I, 418; Cryptidin, Tribolin, Lepidin I, 226; Desinfectionspulver I, 577; Heptylen I, 150; Lutidin I, 220; Pyrocol I, 229.  
 Williams u. Ramsay, Ammoniakbildung II, 7.  
 Willson, E. T., Ammoniakbildung II, 11, 18.  
 Wilson, Toluol I, 163.  
 Wilson, f. auch Hengst.  
 Wilton, Saturator II, 200; Theerproducte I, 393; Theerverarbeitung I, 24.  
 Winkelmann, Destillation I, 343; Rauchcondensation I, 291.  
 Winkler, C., Kohledestillation I, 52; Stickstoffbedarf I, 48.  
 Winkler, Asphaltimitation I, 418.  
 Wischin, K., Additionsproducte II, 278; Phenolnatrium I, 625; Theerdestillation I, 430.  
 Wispet, f. Radziszewski.  
 Wisse u. Scheller, Kohlenwasserstoffspaltung I, 133.  
 Witt, O. R., Methylnaphthalin I, 190; Benzolreinigung I, 652; Paraphol I, 633.  
 Wittenberg, F., Rostofen I, 70.  
 Wittstein, Salmiakgeistprüfung II, 154.  
 Wöhler, F., Phenolvorkommen I, 192.  
 Wolfahrt, A., Dachpappenanstrich I, 283.  
 Wolffhügel, f. Koch.  
 Wolfrum, C. F., Gaswasserverarbeitung II, 223.  
 Wolniewicz, C., Abfallsäure I, 621  
 Kreosotiren I, 497.  
 Wrede, flüssiger Brennstoff I, 264.  
 Wreden, Additionsproducte I, 150  
 Naphthalinhydrure I, 174.  
 Wright, A., Cyanbildung I, 430.  
 Wright, E. T., Gaswasser II, 84; Steinkohlentheer I, 34, 269; Theerheizung I, 249; Theerübergasung I, 383; Theerproduction I, 24.

- Wunder, G.**, Ammoniakblaje II, 152.  
**Wurz, Ad.**, Carbonsäure I, 193, 548;  
 Ronan I, 146; Salmiak II, 241; Si-  
 deralöl I, 477; Steinkohle I, 39.  
**Wylandt, Briquettes** I, 403.  
**Wylb, J.**, Theerblajenheizung I, 326.
- Y.**
- Yom, Phenol** I, 196.  
**Young, Ammonialgewinnung** II, 7, 16,  
 17, 25, 44; Leuchtgasfabrikation I, 42;  
 Delgasproceß I, 126; Schwerölerzeugung  
 I, 481; Schwefelammonium II, 219;  
 Theeröltreinigung I, 617.  
**Young u. Weilby, Ammonialgewinnung**  
 II, 44, 61; Hohofengase II, 77.  
**Young, s. auch Fowers; s. auch Ramsay.**
- Z.**
- Zaloziedi, Abfallsäure** I, 621; Coridin  
 I, 223; Terpene I, 152.
- Zeidler, Anthracen** I, 459; Pseudophen-  
 anthren I, 185.  
**Zelinski, Naphtene** I, 152; Thiogene I,  
 214, 215; Tri- und Tetramethylthiophen  
 I, 215.  
**Zenetti, s. Ciamician.**  
**Ziegler, W.**, Ammonialgewinnung II,  
 43.  
**Zimmer u. Gottstein, Delgastheer** II,  
 277.  
**Zimmermann, s. Dennstedt.**  
**Zinde u. Breuer,  $\beta$ -Phenylnaphtalin** I,  
 176.  
**Zinde u. Wächendorf, Methyl-**  
**anthracen** I, 183.  
**Ziuret, Desinfectionspulver** I, 570.  
**Zmerzlikar, Anthracen** I, 179; Carbol-  
 säuredestillation I, 539; Pyroresole I,  
 201; Theerblajen I, 310.  
**Zschöde, Scrubber für Koksöfen** I, 57,  
 II, 70.  
**Zschöde, s. auch Lunge, G.**  
**Zwillinger, A., Koksöfen** I, 70.

## Alphabetisches Sachregister.

### A.

- Abfallsäure**, s. Reinigungssäure.  
**Abdampfpfannen** für Ammoniumsulfat II, 205.  
**Abfahrbahn** für Pech I, 365.  
**Absorptionskohlenzol** aus Koksogas I, 63.  
**Absorptionsmittel**, Benzolgewinnung I, 47.  
**Abwässer** der Ammoniakblasen, Beseitigung II, 206; Zusammensetzung II, 207; Schädlichkeit II, 208; Untersuchung II, 209.  
**Acenaphthen**, Acenaphthenhydrür I, 176.  
**Aceton**, Vorkommen im Theer I, 191; zur Anthracenreinigung I, 450.  
**Acetonitril** I, 231.  
**Acetylene**, Eigenschaften und Vorkommen im Theer I, 154; Bildung beim Leuchtgasproceß I, 236; Uebergang in aromatische Kohlenwasserstoffe I, 235.  
**Acridin**, Acridinhydrür I, 226.  
**Additionsproducte**, aromatische I, 150, II, 278.  
**Aethan**, Eigenschaften I, 145.  
**Aethylalkohol**, s. Alkohol.  
**Aethylamine**, Eigenschaften und Vorkommen im Theer I, 217.  
**Aethylbenzol**, Eigenschaften I, 168; Trennung von den Xylenen I, 653.  
**Aethylcumaron**, Eigenschaften I, 209.  
**Aethylene**, Eigenschaften I, 147.  
**Aethylphenole** I, 203.  
**Aethylpyridine**, Eigenschaften I, 221.  
**Aethnatron**, Verwendung in der Ammoniakdestillation II, 119.  
**Albocarbonlampe** I, 590.  
**Alkohol**, Eigenschaften und Vorkommen im Theer I, 190, II, 158; Denaturirung mit Benzol II, 287; Gewinnung aus Koksogasen II, 273; Ersatz für Petroleum II, 289; zur Anthracenanalyse I, 461.  
**Alliol** I, 216.  
**Alkylen** I, 154.  
**Aluminium**, Verhalten gegen Carbonsäure I, 539.
- Ammoniak**, Bildung II, 1; natürliches Vorkommen II, 3; Entstehung aus Luftstickstoff durch Hitze, Electricität u. II, 5, durch die Nitride II, 10, durch die Cyanüre II, 11; Bildung bei anorganischen Fabrikprocessen II, 20, bei der Sodafabrikation II, 20, bei der Fabrikation schwefelsaurer Thonerde II, 21, aus Chilealpeter und Kohlenwasserstoffen II, 21, durch Elektrolyse von Salpeter II, 22, aus Nitrosylchlorid II, 22, aus Reinigungssäure II, 22; Gewinnung aus thierischen Auswurfproducten II, 22; Gewinnung aus Guano II, 27; Gewinnung aus Knochen, Horn und anderen thierischen Stoffen II, 28; Gewinnung bei der Zuckersabrikation II, 32; Gewinnung aus Torf II, 37; Gewinnung aus bituminösem Schiefer II, 43; Gewinnung aus Kohle II, 45; bei der Leuchtgasfabrikation I, 47, II, 50, Ausbringen aus den Kohlen II, 51, Vermehrung der Ausbeute bei der Gasfabrikation II, 55, aus Leuchtgas ohne Strubber II, 59, aus Gasreinigungsmasse II, 60; Gewinnung aus bituminösem Schiefer und Kohle mit Wasserdampf II, 60; Gewinnung aus Koksöfen II, 69; Gewinnung aus Hohofengasen II, 73; Gewinnung aus Generatorgasen II, 78; Gewinnung aus Rauchgasen II, 78; Bildung beim Verkoken von Theerpech I, 430.  
 — Eigenschaften I, 217, II, 97, 153; Wirkung auf den Organismus II, 104; Nachweis und Bestimmung II, 263; Bestimmung des flüchtigen und fixen im Gaswasser II, 89, 91, 94, 290; Verhältniß des fixen und flüchtigen im Gaswasser II, 81; Bestimmung im concentrirten Gaswasser II, 133.  
 — Absorption durch Schwefelsäure II, 197; durch Superphosphat II, 59; aus heißen Gasen und Dämpfen II, 290; aus Fäulnißproducten II, 290; Löslichkeit in Wasser II, 101; Gehaltstabelle wässriger Lösungen II, 102; Mischungs-

- tabelle für wässrige Lösungen II, 103; Löslichkeit in Alkohol II, 103; Gehaltstabelle alkoholischer Lösungen II, 103; comprimirtes, wasserfreies, flüssiges, Fabrication II, 155; Aufbewahrung und Transport II, 157; Eigenschaften, Anwendung und Untersuchung II, 98, 158; Zerzeugung durch Hitze II, 99; durch Electrolyse II, 103.
- Ammoniakfabrikationsapparate**, Construction derselben II, 119; Sicherheitsventile II, 120; Art der Erhitzung II, 119; Blasen für concentrirtes Ammoniakwasser von Solvay II, 121; Grüneberg II, 123, Grüneberg u. Blum II, 125, Hirzel II, 126, der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft II, 127; Blasen für die Ammoniakfodafabrication II, 133; Blasen für Salmiakgeist von Ebers u. Müller-Pad II, 135, der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft II, 138, von Hirzel II, 146, von Feldmann II, 147, 150, von Solvay u. Co. II, 148, von Mallet, II, 150; Blasen für schwefel-saures Ammoniak zu Old Ford Road II, 162, zu Silvertown II, 165, zu Vexton II, 167, von A. Mallet II, 168, Coffey's Blase II, 173, von Grüneberg II, 177, von Grüneberg u. Blum II, 181, der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft II, 184, von Feldmann II, 185, von Hirzel II, 189; Blasen für Kloakenwässer von P. Mallet II, 192, von Bencauhez II, 194, von Seiffert II, 196.
- Verhütung des Ueberschäumens II, 118.
- Ammoniakprober II, 90.**
- Ammoniaksalze**, Gewinnung durch directe Sättigung von Gaswasser II, 114; Fabrication der technisch wichtigen II, 228, 291.
- Ammoniak**, carbaminsaures II, 106, 249.
- chromsaures II, 262.
- essigsaures, Fabrication II, 262.
- kohlen-saures, Eigenschaften II, 105, 249, 254; Bildung II, 248; Fabrication II, 249, 253; comprimirtes II, 254; Sublimation II, 251.
- ozal-saures, Herstellung und Eigenschaften II, 263.
- Ver-sul-fat, Anwendung II, 291.
- phosphor-saures, Vorkommen, Eigenschaften und Gewinnung II, 261.
- salpeter-saures, Eigenschaften, Anwendung und Darstellung II, 255.
- salpeterig-saures, Eigenschaften, Anwendung und Darstellung II, 255.
- schwefel-saures, Geschichtliches II, 161, 290; Eigenschaften und Vorkommen II, 110, 225; Gehaltstabelle für wässrige Lösungen II, 111; Fabrication II, 160; Rentabilität derselben II, 179, 185, 188; Production Deutschlands II, 48; Einfuhr nach Deutschland II, 48; Production Englands aus bituminösen Schiefen II, 45, aus Steintohlen II, 47, 78; Production Nordamerikas II, 229; Production der anderen Industriestaaten II, 49; technische Prüfung II, 225; Handelswaare, Farbe II, 203, Stickstoffgehalt II, 225, Ammoniakgehalt II, 226, Vergleichstabelle des Stickstoff- und Ammoniakgehaltes II, 226, Verfälschung mit Glauber-salz oder Koch-salz II, 226, Gehalt an Rhodan-ammonium II, 226; Verbrauch in der Landwirthschaft II, 48, 227; Düngewerth gegenüber Chilesalpeter II, 48; Anwendung in der Ammoniakfodafabrication II, 227.
- schwefel-saures, Eigenschaften II, 110; Gewinnung aus Leuchtgas II, 204; aus Hohofengasen II, 75.
- Ammoniak-salzlauge** aus Hohöfen, Zusammensetzung derselben II, 75.
- Ammoniakwasser** der Leuchtgasfabriken, Zusammensetzung und Analyse II, 80; aus Koksöfen, Hohöfen, schottischen Schiefen und Knochen II, 87; Tabelle der Zusammensetzung aus verschiedenen Processen II, 88; Werthbestimmung II, 88, 290; Aufbewahrung und Trennung vom Theer II, 112; Verwerthung ohne Destillation II, 113; als Düngemittel II, 115, als Feuerlöschmittel I, 616, durch directe Sättigung mit Säuren II, 114; Verarbeitung durch Destillation II, 115; Behandlung mit Kalk vor der Destillation II, 147; concentrirtes, Herstellung II, 120, Rentabilität derselben II, 131, Werthbestimmung derselben II, 133.
- Ammoniumcarbonat** II, 249.
- Ammonium carbonicum pyro-oleosum** II, 251.
- Ammoniumchlorid**, s. Salmiak.
- Ammoniumhydrat**, Richtigkeitsenz desselben II, 101.
- Ammonium-sulfhydrat**, Bildung und Eigenschaften II, 108.
- Ammonium-sulfid**, Bildung und Eigenschaften II, 108.
- Amphen**, Eigenschaften I, 149.
- Anilin**, Eigenschaften und Darstellung I, 218; Bildung aus Steintohle I, 5; Vorkommen im Braunkohlentheer II, 281.
- Anstriche** für Pappdächer I, 292.
- Anthracen**, Eigenschaften I, 178; Bildung aus Steintohle I, 36; aus Petrol-rückständen I, 130; Vorkommen in den verschiedenen Theerdestillaten I, 455; Vorkommen im Oelgas-theer I, 127; Vorkommen im Wassergas-theer I, 124; Gewinnung aus Anthracenöl I, 438, aus

Bech I, 428; Reinigung I, 443; Ausbringen I, 457; Sublimation I, 451; Production I, 458; Preisschwankungen I, 458; Handelsmarken I, 458; Analyse I, 458; Bestimmung im Theer I, 472.  
 Anthracenhydräre I, 181.  
 Anthracenöl, Abnahme bei der Destillation I, 350; Verarbeitung I, 438; Rebedestillation I, 455; Verwerthung durch Druckdestillation I, 455; Verwendung I, 457.  
 Anthrachinonprobe I, 463.  
 Anthrole I, 204.  
 Apophyllit, Ammoniakgehalt II, 4.  
 Aräometer, Vergleichstabelle I, 701.  
 Aromatische Kohlenwasserstoffe, Vorkommen in der Steintohle I, 4; Bildung aus Petrolrückständen und Braunkohlentheerölen I, 129, 133; aus Grenztohlenwasserstoffen I, 237; Bedingung für die Bildung derselben I, 134.  
 Arsen, Entfernung aus Ammoniumsulfat II, 203.  
 Asparagin, Vorkommen in der Zuckerrübe II, 32.  
 Asphalt, künstlicher I, 416.  
 Asphaltpapier I, 422.  
 Asphaltrohren I, 421.  
 Astaffi I, 130.  
 Auflösungsnaphta I, 636.  
 Ausschallevorrichtung für Gasretorten II, 273.  
 Auswurfsproducte, thierische, Verarbeitung auf Ammoniak II, 22.  
 Azotometer II, 265.

## B.

Basen, Gewinnung aus Steinkohlentheer I, 228.  
 Baryumphenolate, Trennung derselben I, 546.  
 Belästigungen durch Theerdestillieren I, 334; durch Ammoniakfabriken II, 205.  
 Beleuchtung, elektrische, Einfluß auf die Theerproduction I, 17.  
 Benzalpphalt I, 274.  
 Benzerythren (Triphenylbenzol) I, 190.  
 Benzoesäure, Eigenschaften und Vorkommen im Theer I, 191; Gewinnung aus Steinkohlentheer II, 279.  
 Benzol, Entdeckung, Eigenschaften und Gewinnung I, 158; Vorkommen im Steinkohlentheer I, 159, im Braunkohlentheer I, 32; Verhalten I, 162; Constitution I, 161; isomeres Benzol I, 162; Gewinnung aus benzoësäurem Kalk I, 158, aus Steintohle I, 51, aus Leucht- und Koksengas I, 47, 50, 51, 53, 62, 64, aus Delgas I, 49, aus Petrol- und Braunkohlentheerrückständen I, 130; aus Metallcarbiden II, 278; Reindarstellung aus Theerdestillaten I, 649; Handels-

producte I, 657; Einstellung auf Handelsproducte I, 633; Aufbewahrung und Transport I, 690; Anwendung I, 691; Gesamtverbrauch I, 53; zur Denaturierung von Spiritus II, 287; amtliche Untersuchungsvorschriften II, 288; zur Rußfabrilation II, 288; zum Carburiren von Gas I, 694; Einfluß auf die Löslichkeit von Petroleum in Spiritus II, 287; Untersuchung auf Fettkohlwasserstoffe I, 663, durch fractionirte Destillation I, 665, englische Handelsproben I, 668, Probe einer Anilinfarbenfabrik I, 677; Handelsanforderungen I, 661; Preisschwankungen I, 699.  
 Benzolkohlenwasserstoffe, Theorie der Bildung I, 235.  
 Benzolspiritus I, 698.  
 Benzolvorlauf, Zusammensetzung I, 649.  
 Benzonnitril, Eigenschaften und Vorkommen im Steinkohlentheer I, 231.  
 Betain, Vorkommen in der Zuckerrübe II, 32.  
 Betriebsresultate mit Hoffmann-Otto-Ofen I, 82; mit Otto-Regenerativ-Ofen I, 87; mit Carvès-Simon-Ofen I, 96; mit Carvès-Hüssener-Ofen I, 100; mit Semet-Solvay-Ofen I, 104, 105, 106; mit Theer aus François-Herzoth-Ofen I, 112; bei der Gewinnung von Hophentheer I, 119; bei der Verarbeitung von Delgas-theer I, 128; bei der Aromatisirung von Petrolrückständen I, 130, 132; bei der Theerdestillation I, 385; bei der Carbol-säurefabrilation I, 548.  
 Bienenkorbböden, modificirte I, 72; Kritik derselben I, 76; Vergleich mit Semet-Solvay-Ofen I, 105.  
 Biophen I, 215.  
 Bitumen I, 190.  
 Bläser in Kohlenruben I, 6.  
 Blaudämpföl I, 509.  
 Blut, Verarbeitung auf Ammoniak II, 31.  
 Blutlaugensalz aus Hohöfen II, 11.  
 Brai graa, liquide, sec I, 350.  
 Braunkohle, Natur derselben I, 238.  
 Braunkohlentheer I, 32.  
 Brennaphta I, 696.  
 Brennstoff, künstlicher II, 284.  
 Brenzcatechin I, 203.  
 Briquettesfabrilation I, 403.  
 Briquettepech, Untersuchung I, 405.  
 Brunolsäure I, 205.  
 Butane I, 145.  
 Butylene I, 148.

## C.

Canalboote für Theertransport I, 298.  
 Carbazol, Eigenschaften und Vorkommen im Theer I, 232; Verwerthung I, 454.

Carbolineum I, 457.  
 Carbonatrolauge, Reinigung I, 521; Zer-  
 setzung durch Säuren zc. I, 523.  
 Carbolöl, Abnahme bei der Theerdestillation  
 I, 347; Redestillation I, 511; Bestand-  
 theile I, 520.  
 Carbonsäure, Eigenschaften zc. I, 191; Ex-  
 traction aus Theerölen I, 514; Ab-  
 scheidung aus alkalischer Lösung durch  
 Säuren und saure Salze I, 523, durch  
 Schwefelwasserstoff I, 526; Eigenschaften  
 der rohen I, 527; Darstellung kristalli-  
 sirtes I, 527; Verhalten gegen Alumi-  
 nium I, 539; Entzündung durch Azet-  
 falk I, 570; Ursachen der Rothfärbung  
 I, 540; Verhütung der Rothfärbung I,  
 544; Betriebsresultate I, 543; Anwen-  
 dung I, 565, II, 286; Untersuchung der  
 rohen auf kristallisirbare Säure I, 550,  
 II, 286. S. auch Phenol.  
 Carbonsäurepräparate I, 567; Untersuchung  
 derselben I, 572.  
 Carbolseife I, 571; Untersuchung derselben  
 I, 572.  
 Carbolseifenlösung I, 570.  
 Carborhydrogen I, 592.  
 Carburiren von Leuchtgas I, 694; von  
 Luft I, 695.  
 Carburirnaphta I, 635.  
 Carnallit, Ammoniakgehalt II, 4.  
 Carvacrol, Eigenschaften zc. I, 203.  
 Cellulose, Zersetzung derselben I, 2.  
 Celluloseabfälle, Ammoniakgewinnung II,  
 27.  
 Cementstahl, Verwendung von Pech I, 403.  
 Cespitin, Eigenschaften zc. I, 217.  
 Chlor, Einführung in Gasretorten I, 42;  
 Bestimmung im Gaswasser II, 94, 96.  
 Chlorammonium, s. Salmiak.  
 Chlorzink zur Holzconservirung I, 491.  
 Chinadin, Eigenschaften zc. I, 226.  
 Chinolin, Eigenschaften zc. I, 225; Syn-  
 thesen I, 224.  
 Chinolinbasen, Vorkommen in der Stein-  
 kohle I, 4; Allgemeines I, 223.  
 Chrysen, Eigenschaften zc. I, 187.  
 Chrysenhydrür I, 187.  
 Chrysojen I, 188.  
 Cisternenwagen, Form derselben I, 298.  
 Collidine, Eigenschaften zc. I, 222.  
 Colonne, heizbare nach Girzel I, 378.  
 Colonnenapparate, Anwendung in der  
 Benzoldestillation I, 637; Einführung  
 in die Ammoniakindustrie II, 173; rotir-  
 ende für Ammoniak II, 150, 189, 192;  
 für Laboratoriumszwecke I, 680.  
 Compressionsbenzol, aus Koksogas, Zu-  
 sammensetzung I, 63.  
 Compressor zur Herstellung von flüssigem  
 Ammoniak II, 156.  
 Condensationsrichtungen für Koksosen-  
 theer nach Otto I, 85; nach Venut

und Renant I, 68; für Theerblasen I,  
 327.  
 Condenswasser, Beseitigung aus der Ammo-  
 niakfabrikation II, 209.  
 Coridin, Eigenschaften zc. I, 223.  
 Creolin, Herstellung I, 488; Untersuchung  
 I, 574.  
 Creosotöl, s. Kreosotöl.  
 Crotonylen, Eigenschaften zc. I, 155.  
 Crude Naphta I, 340.  
 Cryptidin, Eigenschaften zc. I, 226.  
 Cumaron, Eigenschaften zc. I, 206; Ent-  
 fernung aus Benzol I, 652.  
 Cyan, Bildung bei der Pechverotung I,  
 430.  
 Cyanammonium, Eigenschaften zc. II, 109.  
 Cyanalium, Bildung aus Carbazol I, 454;  
 aus Hohlstein II, 11; aus Luftstickstoff  
 II, 12.  
 Cyanmethyl, s. Acetonitril.  
 Cyanverbindungen, Allgemeines I, 231.  
 Cyanüre als Ammoniakquelle II, 11.  
 Cymol, wahrscheinliches Vorkommen im  
 Theer I, 157; Bildung aus Geraniol I,  
 240.  
 Cyclopentadien, Rolle bei der Theerbildung  
 I, 50; Eigenschaften zc. I, 155.

## D.

Dachlad I, 282, 412.  
 Dachpappe, Geschäftliches, Fabrication I,  
 274, II, 282; neuere Patente I, 281;  
 Verwendung I, 281.  
 Dachziegel, Theeren derselben I, 272; Blau-  
 dämpfen derselben I, 509.  
 Dahmenit I, 592.  
 Dampfblasen für Leuchtöle, Construction I,  
 625.  
 Dampfstrahllampen für Schweröl I, 482.  
 Dead oil I, 347.  
 Decane, Allgemeines I, 146.  
 Desinfectionsflüssigkeiten I, 567.  
 Desinfectionspulver, Herstellung I, 570;  
 Untersuchung I, 576.  
 Destillation des Theers, Trennung der  
 Fractionen I, 331; Normen hierfür I,  
 341; Dauer derselben I, 335; Be-  
 endigung derselben I, 350; Betriebs-  
 resultate I, 335; continuirliche I, 370;  
 Werth der letzteren I, 381; zur Leucht-  
 gasfabrication I, 382.  
 Destillation, fractionirte, Natur derselben  
 I, 343; unter vermindertem Druck I, 343.  
 — trockene I, 9; Producte derselben I, 10.  
 Destillircolonne, heizbare I, 58.  
 Destillationsproducte der Steinkohle, Tren-  
 nung direct aus der Gasretorte I, 42.  
 Devils-water II, 209.  
 Diaphtherin I, 568.  
 Dichtungsmittel aus Theer I, 295.



Dicyklopentadien I, 156.  
 Dihydrocymol I, 157.  
 Dihydrotoluol I, 164.  
 Dihydroxypole I, 166.  
 Dimethylanthracen I, 183.  
 Dimethylcarbazole I, 233.  
 Dimethylchinoline I, 226.  
 Dimethylnaphthalin I, 175, II, 279.  
 Dimethylthiophene I, 213.  
 Dinaphthylcarbazol I, 233.  
 Dinitrobenzol aus Leuchtgas I, 64.  
 Dinsmore-Proceß I, 247.  
 Diphenyl, Eigenschaften zc. I, 177.  
 Diphenylhydrüre II, 279.  
 Diphenylmethan I, 177.  
 Dithienyl I, 216.  
 Dörrit II, 284.  
 Druckerchwärze, Herstellung I, 294.  
 Dünger, insectenvertilgender I, 294.  
 Düngemeth des schwefelsauren Ammon II, 48.  
 Duodecan I, 147.  
 Durol I, 168.  
 Dusenwascher für Koksosengase I, 56.

## E.

Eboniterlag aus Abfallsäure I, 619.  
 Eisenkitt, Herstellung II, 242.  
 Elektrisches Licht, Einfluß auf die Theerproduction I, 17.  
 Empyreuma, Beseitigung bei der Fabrication von Salmiakgeist II, 135.  
 Emulsionen, Herstellung aus Theerölen I, 489.  
 Engobiren der Dachziegel I, 272.  
 Entwässerung des Steinkohlentheers I, 305.  
 Essences legères I, 340.  
 Essigsäure, Vorkommen im Theer I, 191.  
 Explosivstoff mit Naphthalin I, 592.

## F.

Fabricationsunkosten der Ammoniakwasser-  
 verarbeitung II, 162.  
 Fäcalien, als Ammoniakquelle II, 26.  
 Ferrocyannür, Bestimmung im Gaswasser II, 95; Gewinnung aus Gaswasser II, 204.  
 Fettgasbereitung I, 124.  
 Fettohlenwasserstoffe, Bestimmung im Benzol I, 663, 679.  
 Fettkörper, pyrogene Zerlegung I, 124.  
 Fischel, Constitution I, 5.  
 Firnisse aus Theer und Pech I, 274, 410.  
 First light oils, first runnings I, 340.  
 Flechwasser I, 692.  
 Fluorammonium, Eigenschaften zc. II, 242.  
 Fluoranthren, Eigenschaften zc. I, 186.  
 Fluoren, Eigenschaften zc. I, 177.

Fluorenhydrüre I, 177.  
 Formsand, Herstellung von I, 295.  
 Forjunta I, 254.  
 Fractionen des Steinkohlentheers, Grenzen I, 345.  
 Fußböden aus künstlichem Asphalt I, 419.

## G.

Gasanstalten, Gesichtliches I, 20.  
 Gasdruck, Einfluß auf die Qualität des Theers I, 36.  
 Gase, aus Otto-Ofen, Zusammensetzung I, 277; bei der Theerdestillation, Behandlung I, 334; übelriechende bei der Ammoniakfabrication, Beseitigung II, 210, Verwerthung II, 211.  
 Gasöl, Zusammensetzung I, 125.  
 Gasreinigungsmasse, Bestimmung des Ammoniakgehaltes II, 97; Verarbeitung II, 223, 245.  
 Gasretorten, Einfluß der Form auf die Qualität des Theers I, 36.  
 Gaswasser, s. Ammoniakwasser.  
 Generatorgas, Zusammensetzung II, 61, 67, 69.  
 Generatortheer, Zusammensetzung I, 114.  
 Geraniol, Umwandlung in Cymol I, 240.  
 Glodenwascher für Koksosengase I, 57.  
 Green grease I, 349.  
 Green oil I, 350.  
 Guajacol I, 203.  
 Guano als Ammoniakquelle II, 27.  
 Gummibälle, Füllung mit Stickstoff II, 255.

## H.

Haare, Verarbeitung auf Ammoniak II, 28, 31.  
 Harze, in der Steinkohle I, 5.  
 Harzseife, emulgirende I, 488.  
 Heavy oil I, 347.  
 Heizkraft, Verlust bei der Verwandlung von Steinkohle in Koks I, 113.  
 Hemellitrol, Eigenschaften zc. I, 168.  
 Heptane, Eigenschaften zc. I, 146.  
 Heptolen, Eigenschaften zc. I, 150.  
 Hexahydrobenzol, Eigenschaften zc. I, 162.  
 Hexahydrotoluol, Eigenschaften zc. I, 164.  
 Hexahydroxypole, Eigenschaften zc. I, 166.  
 Hexamethylen I, 151.  
 Hexan, Eigenschaften zc. I, 146.  
 Hexylen, Eigenschaften zc. I, 149.  
 Hirschhornsalz, Zusammensetzung II, 106; Herstellung II, 248, 251.  
 Hohofengase, Abscheidung von Theer und Ammoniak I, 116, II, 73; Abföhlung II, 76.  
 Hohofentresot, Zusammensetzung I, 122.  
 Hohofenttheer, Gewinnung I, 116, II, 73;

Zusammensetzung I, 121; Verarbeitung I, 118, 119, 122.  
 Holz, Conservirung I, 273, 490, 621.  
 Holzcement, Natur desselben I, 419.  
 Holzkohle, Anwendung in der Ammoniafabrikation II, 135.  
 Holztheer, Surrogat I, 274.  
 Homobrenzcatechin I, 203.  
 Hordenwäscher zur Benzolgewinnung I, 57.  
 Hornabfälle als Ammoniakquelle II, 28, 30.  
 House preservative I, 566.  
 Huiles légères, lourdes, moyennes I, 341.  
 Huile sidérale I, 477.  
 Hydrinden I, 171.  
 Hydrirungsstufen aromatischer Kohlenwasserstoffe I, 152.  
 Hydrocarbon, Zusammensetzung I, 127; Benzolgewinnung I, 50.

## J.

Jnden, Eigenschaften zc. I, 170; Entfernung aus Benzol I, 652.  
 Imidophenyl-naphthyl, Eigenschaften zc. I, 233; Nachweis im Antracen I, 470.  
 Jridolin, Eigenschaften zc. I, 226.  
 Jsoallylen, Eigenschaften zc. I, 155.  
 Jochinolin, Eigenschaften zc. I, 226.  
 Jsolirmaterial aus Abfalläure I, 619.  
 Jsolirpappe, Herstellung I, 281.

## K.

Kabel, Isolirung mit Bech I, 423.  
 Kalk, Anwendung bei der Gaswasserdestillation II, 116, 147, 290; Speiseapparat für Ammoniakblasen II, 152; Zuschlag bei der Kohledestillation I, 55.  
 Kalkwäscher für Ammoniakgas II, 139.  
 Kälte, Anwendung bei der Benzolgewinnung I, 50.  
 Kienruß, Herstellung von I, 284.  
 Kitt für Kohrleitungen I, 330.  
 Klebemasse für Pappdächer II, 282.  
 Kloakeninhalt, Verarbeitung auf Ammoniak II, 191.  
 Knochen, Verarbeitung auf Ammoniak II, 28, 29.  
 Kohlenoxyd, Eigenschaften zc. I, 210.  
 Kohlenäure, Bestimmung im Gaswasser II, 94, 96; Entfernung aus Ammoniakrohgas II, 144, 148, 150.  
 Kohlenäurewäscher für Ammoniakgas II, 130.  
 Kohlenstoff, freier, in der Steinkohle I, 2; im Theer I, 233; Bestimmung I, 398.  
 Kohlenwasserstoffe, aromatische, Vorkommen in der Steinkohle I, 4; Theorie der Bildung I, 235; Bildung aus Cumaron und Styrol I, 239; hochsiedende des Braunkohlentheers u. Erdöls, Zerlegung durch Hitze I, 129; wasserlösliche II, 285.

Koks aus Bech I, 429.  
 Koksfabrikation, Gewinnung von Theer u. Ammoniak I, 65; in Verbindung mit der Sodafabrikation I, 113.  
 Koksöfen, mit Gewinnung der Nebenproducte, ältere I, 65; neuere I, 68; Jameson's Ofen I, 72; Bienenkorböfen von C. Otto u. Co. I, 75; Kirsman's Coppée-Ofen I, 76; Coppée-Ofen von Hoffmann u. Otto I, 77; Otto-Ofen mit Gasfeuerung I, 82; Koksöfen von Th. v. Bauer I, 88, II, 275; Koksöfen von Reinhaus I, 89; Carvès-Ofen nach Simon I, 90; Carvès-Ofen nach Hüffener I, 98; Carvès-Ofen nach Semet u. Solvay I, 100, II, 277; nach neueren Patenten I, 69, II, 278; Condensations-Einrichtungen I, 68, 85, II, 69; Construction der Heizcanäle I, 106.  
 Koksöfengas, Zusammensetzung I, 85; Ausnützung im Semet-Solvay-Ofen I, 102; Behandlung zur Gewinnung von Benzol I, 52; Ammoniak II, 69, 73; Verwendung zur Beleuchtung I, 28, 87, II, 273.  
 Koksöfentheer, Geschichtliches I, 15, 20; Condensation desselben I, 68, 85; Beschaffenheit desselben I, 74, 113; aus Jameson-Ofen I, 106; aus Otto's modificirtem Bienenkorböfen I, 109; aus Hoffmann-Otto-Ofen I, 87, 109; aus Carvès-Simon-Ofen I, 107, 108; aus Carvès-Hüffener-Ofen I, 100; aus Semet-Solvay-Ofen I, 109; aus François-Regroth-Ofen I, 112; Verbesserung des Jameson-Ofen-Theers I, 74.  
 Koksproduction I, 28, 66, II, 272.  
 Kreosol, Eigenschaften zc. I, 203.  
 Kreosotinen des Holzes I, 490.  
 Kreosotöl I, 349; Verarbeitung I, 473; Anforderungen zum Imprägniren I, 498; Verwendung zur Anthracenreinigung I, 447; Vergasungswerth I, 384; Zerlegung durch Hitze I, 478; Verwendung I, 476.  
 Kreosotin I, 568.  
 Kreosole, Eigenschaften zc. I, 198; Kreosolgemisch aus Theer, Eigenschaften und Zusammensetzung I, 544; Trennung I, 544, II, 285; Analyse I, 559, 564; Unterscheidung von Phenol I, 199; Verhalten gegen Brom I, 564.  
 Kreosol-Nachig I, 567.  
 Kreozocetsäuren, Verhalten I, 547.  
 Kühlapparate für Koksöfengase I, 118.  
 Kühlschlangen für Theerblasen, Construction I, 527.  
 Kupferbitriol, Herstellung aus Abfalläure I, 621; Verwendung zur Holzconservirung I, 491.

## L.

- Lachgas, Herstellung II, 255.  
 Leberabfälle, Verarbeitung auf Ammoniak II, 28.  
 Leuchtöl, Grenze für die Abnahme I, 345; Eigenschaften und Verarbeitung I, 598; Vergabungswerth I, 384.  
 Leuchtölblase I, 603.  
 Lepidin, Eigenschaften zc. I, 226.  
 Leuchtgas, Geschichtliches I, 19; aus Koksöfen I, 28, 87, II, 273; aus Petroleum I, 130; aus Pech I, 431; Carburirung I, 590, 694; Reinigung von Ammoniak II, 59; Benzolgehalt I, 47; Leuchtkraft I, 50.  
 Leuchtgasfabrikation, Verbesserungen I, 41, 43, II, 273; Verarbeitung von Theer auf Leuchtgas I, 382.  
 Liquide creosote oil I, 349.  
 Lucigenlampe I, 485.  
 Luftleere, Anwendung zum Austreiben von Ammoniak ohne Wärme II, 196.  
 Lutidine, Eigenschaften zc. I, 220.  
 Lyjol I, 489.

## M.

- Macadamstraßen mit Steinkohlentheer I, 420.  
 Magnesia zur Gaswasserdestillation II, 91, 118.  
 Mascagnin II, 110.  
 Masjud I, 130.  
 Melasselaugen, Verarbeitung auf Ammoniak II, 34.  
 Mellithsäure, Vorkommen in der Steinkohle I, 5; Bildung aus Hexamethylbenzol II, 270.  
 Mercaptane im Steinkohlentheer I, 216.  
 Mesitylen, Eigenschaften zc. I, 167; Trennung vom Pseudocumol I, 684.  
 Mesitylol I, 203.  
 Metakresol, Eigenschaften zc. I, 199; synthetisches II, 285.  
 Metalle, Anstrichmittel I, 273.  
 Metaverbindungen, Vorherrschend im Steinkohlentheer I, 243.  
 Metaxenole, Eigenschaften zc. I, 202.  
 Metagylol, Eigenschaften zc. I, 165; Gewinnung aus Steinkohlentheer I, 654, 657.  
 Methan, Eigenschaften zc. I, 145.  
 Methylacridine, Eigenschaften zc. I, 227.  
 Methyläthylketon, Vorkommen im Theer I, 191.  
 Methylalkohol, Vorkommen im Theer I, 190.  
 Methylamine, Eigenschaften zc. I, 217.  
 Methylanthracen, Eigenschaften zc. I, 183; Vorkommen im Theer I, 459, 468.  
 Methylchinoline (Chinaldine) I, 226.

- Methylcumarone I, 208.  
 Methylisochandir, Vorkommen im Theer I, 231.  
 Methylnaphthaline, Eigenschaften zc. I, 175; Vorkommen II, 279.  
 Methylpyrrole, Eigenschaften zc. I, 231.  
 Mineralkautschuckasphalt, Gewinnung I, 619.  
 Mineralöle, Aromatisirung I, 124, II, 278.  
 Mischapparate für Theerölbereinigung I, 608.  
 Mittelöl I, 511.  
 Montejus zum Füllen der Theerblasen I, 301; zum Deltransport I, 334.

## N.

- Nachträge zum ersten und zweiten Bande II, 269.  
 Naphta, mit Dampf aus Theer gewonnen I, 304; Handelsforten I, 657; Untersuchung I, 691.  
 Naphthalin, Eigenschaften zc. I, 171; Bildung im Theer I, 36; Gewinnung aus Theer I, 577; aus Delgasstheer I, 127; aus Petrolrückständen I, 130; Reinigung I, 578; Destillation I, 579; Sublimation I, 584; Untersuchung I, 588; Verwendung I, 410, 589, II, 286; Doppelverbindungen mit Nitrokörpern I, 172; Werth beim Kreosotiren I, 497.  
 Naphthalinhydratre, Eigenschaften zc. I, 173; Constitution II, 279.  
 Naphtene, Uebergang in aromatische Substanzen I, 131; Eigenschaften, Constitution zc. I, 150; synthetische I, 151; Vorkommen im Theer I, 151; Rauchweijung I, 153.  
 Naphtole, Eigenschaften zc. I, 203.  
 Natronwässer für Ammoniakgas II, 141.  
 Neosot, Natur desselben I, 122.  
 Neutralöle, Bestimmung im Handelsgylol I, 681.  
 Nitride, Ueberführung in Ammoniak II, 10.  
 Nitrum flammans II, 255.  
 Nonane, Eigenschaften zc. I, 146.  
 Nonon, Eigenschaften zc. I, 157.

## O.

- Octane, Eigenschaften zc. I, 146.  
 Del zum Reinigen von Ammoniakgas II, 135.  
 Delgas, Mechanismus der Bildung I, 126; Fabrication I, 124; Zusammensetzung I, 126.  
 Delgasstheer, Zusammensetzung I, 127; Verwendung I, 128, II, 277.  
 Oefine I, 147.  
 Oleo-Vapor-Licht I, 485.  
 Orthokresol, Eigenschaften zc. I, 198.

Orthogenol, Eigenschaften zc. I, 202.  
 Orthorylol, Eigenschaften zc. I, 165; Herstellung I, 656.  
 Oxalsäure aus Steintohle I, 4.  
 Orythinalseptol I, 568.

## P.

Pantopollit I, 592.  
 Paraffene I, 150.  
 Paraffine (Brenztohlenwasserstoffe) I, 140.  
 Paraffin, Vorkommen im Theer I, 37, 147; Entfernung aus Rohanthracen I, 448; Bestimmung im Rohanthracen I, 470.  
 Paracumaron I, 208.  
 Parakresol, Eigenschaften zc. I, 198.  
 Paranaphthalin (Anthracen) I, 178.  
 Paranthracen I, 182.  
 Paragenol I, 202.  
 Parapylol, Eigenschaften zc. I, 165; Gewinnung I, 655.  
 Pech, Ablassen desselben I, 326, 361; Weichmachen I, 362, 401; Aushauen I, 368; Ausbeute I, 351, 399; Eigenschaften I, 401; Qualitäten I, 400; Zusammensetzung I, 400; Untersuchung I, 431; Verwendung I, 403; Destillation I, 423; Vergasung I, 431; Verbrennung auf Ruß I, 431; Verwendung zu Asphaltproducten I, 416; Verwendung als Reduktionsmittel I, 403; Verwendung als Bindemittel I, 403, II, 284; zu Firnissen, Dachlack I, 410.  
 Pentabromtoluol I, 152.  
 Pentane, Eigenschaften zc. I, 145.  
 Petroleum, Zusatz bei der Theerdestillation I, 355, 430.  
 Petroleumäther zur Reinigung von Rohanthracen I, 446.  
 Phenanthren, Eigenschaften zc. I, 183; Gewinnung aus Steintohlentbeer I, 446.  
 Phenanthrenhydrüre, Eigenschaften zc. I, 185.  
 Phenanthrol I, 204.  
 Phenerythren I, 543.  
 Phenol, Eigenschaften zc. I, 191; Bildung I, 192; Löslichkeit I, 195; Reactionen I, 196, II, 280; Extraction aus Oelen I, 514; Gewinnung des reinen I, 527; Betriebsreultate I, 548; Analyse I, 559; Ursachen der Rothfärbung I, 196, 540; Verhütung der Rothfärbung I, 544; Vorkommen in der Natur I, 192.  
 Phenole, Vorkommen in der Steintohle I, 4; Beständigkeit gegen höhere Temperatur I, 241.  
 Phenolith I, 571.  
 Phenolnatronlauge, Reinigung I, 521; Zersetzung I, 523.  
 Phenylnaphtalin, Eigenschaften zc. I, 176.  
 Phenylnaphtylcarbazol I, 233.

Phenylglyläther, Bildung aus Theer und Anwendung I, 568.  
 Phyllogera, Kreosotöl gegen dieselbe I, 497.  
 Picen, Eigenschaften zc. I, 189; Bildung I, 242.  
 Picenhydrüre I, 189.  
 Picoline (Monomethylpyridine) I, 220.  
 Pipette für flüssiges Ammoniak II, 160.  
 Polysulfide, Nachweis in Schwefelammon II, 108.  
 Propan, Eigenschaften zc. I, 145.  
 Propylen, Eigenschaften zc. I, 148.  
 Pseudocumenol, Eigenschaften zc. I, 203.  
 Pseudocumol, Eigenschaften zc. I, 167; Trennung von Resitülen I, 684.  
 Pseudocumolsulfosäure aus Mononaphthen I, 152.  
 Pseudoolefine I, 150.  
 Pseudophenanthren I, 185.  
 Pyren, Eigenschaften zc. I, 186; Constitution II, 279.  
 Pyridin, Eigenschaften zc. I, 219; Nachweis II, 154, 287; Pyridinfarbstoff II, 287.  
 Pyridinbasen, Vorkommen in der Steintohle I, 4; Fabrication I, 593; Untersuchung I, 596; Verwendung zur Anthracenreinigung I, 449; zur Denaturierung von Spiritus I, 596.  
 Pyridinreihe I, 219.  
 Pyrokresole, Eigenschaften zc. I, 201.  
 Pyropentylen (Cyclopentadien) I, 50, 155.  
 Pyrrol, Eigenschaften zc. I, 229.

## Q.

Quecksilbersublimat zur Holzconservirung I, 491.

## R.

Red oil I, 350.  
 Regeneratoren im Roßofenbetriebe I, 75, 96.  
 Reihen, natürliche, im Steintohlentbeer I, 240.  
 Reibenzol, Herstellung I, 649.  
 Reinigungsmaße für Schwefelwasserstoffhaltiges Gas II, 219.  
 Reinigungssäure, Verarbeitung auf schwefelige Säure I, 524; auf Psolirmaterial I, 618; auf Ebonit-Erßak I, 618; auf Bisulfat I, 620; auf reine Schwefelsäure oder Salpetersäure I, 620; auf Soda I, 620; auf Schwefel I, 620; zur Holzconservirung I, 621; auf Schwefelsäureanhydrid I, 621; auf Kupfervitriol I, 621; auf Aluminiumsalze I, 621; auf Farbstoffe I, 622; auf schwefelreiches Ammoniak I, 621; auf Pyridinbasen I, 593; auf Ammoniak II, 22; Regenerierung I, 622; Untersuchung I, 622; zur Befreiung des Ammonsulfats von Arsen II, 203.

Reintoluol, Herstellung I, 649.  
 Ketten, Eigenschaften zc. I, 188; Constitution II, 279; Vorkommen in der Natur I, 5.  
 Kettenhydratre, Eigenschaften zc. I, 189; Vorkommen in der Natur I, 5.  
 Kohanthracen, Bestandtheile I, 459; Gewinnung und Reinigung I, 241.  
 Rhodanammium, Bestimmung im Gaswasser II, 95; Eigenschaften zc. II, 108; Herstellung durch Synthese II, 243; aus Gaswasser II, 245; aus Gasreinigungsmasse II, 246.  
 Rohnaphta I, 603; Reinigung I, 623; Rectification u. Trennung I, 625, 632; Untersuchung auf Endproducte I, 684.  
 Rohpappe zur Dachpappenfabrikation I, 280.  
 Rohphenol, Destillation I, 528.  
 — s. auch Carbonsäure.  
 Rosolsäure, Eigenschaften zc. I, 204.  
 Rubin, Eigenschaften zc. I, 223.  
 Rührwerke, Anwendung bei der Theerdestillation I, 355.  
 Ruß, Fabrication I, 284; aus Benzol II, 288; calcinirter I, 292; Prüfung auf Deckkraft I, 293; Abscheidung aus Ruß- und Rauchgasen I, 288; Defen zur Erzeugung I, 285.

## S.

Salmiat, Eigenschaften II, 109; Fabrication II, 228; aus schwefelsaurem Ammon II, 230, 233; aus Gaswasser II, 114, 231; aus Abfalllaugen der Ammoniumsodafabriken II, 233, 242; Rohsalmiat II, 237; Sublimation II, 237; krystallisirter II, 241; comprimierter II, 241; specifisches Gewicht der Lösungen II, 110; Verwendung II, 241.  
 Salmiatgeist, Fabrication II, 134, 141, 291; Eigenschaften und Anwendung II, 153; Aufbewahrung und Transport II, 153; Gehaltstabellen II, 102; Prüfung II, 153.  
 Salpeter, Reduction zu Ammoniat II, 21; vergleichender Düngewerth II, 48.  
 Salpetersäure zur Benzolabsorption I, 64.  
 Sal volatile II, 106.  
 Sandstreuapparat für Dachpappenfabrikation I, 280.  
 Sapocarbol I, 489.  
 Saprol I, 569.  
 Saturationsprobe für Ammoniatwasser II, 89.  
 Saturatoren für schwefelsaures Ammon II, 197.  
 Sauerstoff, Activirung durch Toluol I, 163; Gehalt der Steinkohle I, 39.  
 Schäumen der Theerblasen I, 338; der Ammoniatblasen II, 118.

Schema der Theerdestillation I, 700.  
 Schererit, Zusammensetzung I, 5.  
 Schiefer, bituminöser, Natur desselben I, 239; als Ammoniatquelle II, 43.  
 Schlempe, Verarbeitung auf Ammoniat II, 32.  
 Schlempepotasche, Cyangehalt II, 33.  
 Schwärze, Herstellung aus Steinkohlentheer I, 294.  
 Schwefel, freier, Vorkommen im Theer I, 217; Bestimmung im Gaswasser II, 94.  
 Schwefelammium, Eigenschaften zc. II, 108; Abwesenheit im Hofofengaswasser II, 88; Oxydation zu Sulfid II, 219; Vorkommen im Steinkohlentheer I, 209; Reinigung II, 108.  
 Schwefelcyanammium, s. Rhodanammium.  
 Schwefelkohlenstoff, Eigenschaften zc. I, 209; Bestimmung in Handelsbenzolen I, 675; Nachweisung I, 649; Einfluß auf die Benzolanalyse I, 650, 673; Verwendung in der Anthracenanalyse I, 462.  
 Schwefelsäure, Bestimmung im Gaswasser II, 95; Verwendung zur Benzolreinigung I, 607; Herstellung aus Abgasen der Ammoniatfabriken II, 221; Wahl zur Ammoniatfaterzeugung II, 203.  
 Schwefeltheer I, 274.  
 Schwefelverbindungen, Entfernung aus der Carbonsäure I, 540.  
 Schwefelwasserstoff, Vorkommen im Theer I, 209; Beseitigung aus Ammoniatrobgasen durch Dissociation II, 144, 148, 150; nach Claus II, 213; Kosten der Beseitigung aus Ammoniat II, 221.  
 Schweflige Säure, Verwendung zur Anthracenreinigung I, 450; zur Absorption von Ammoniat II, 204.  
 Schweröl I, 473; Bestandtheile I, 474; Grenzen für die Abnahme I, 349; Anwendung I, 476, zur Rußfabrikation I, 284, zum Kreosotiren I, 490, II, 285; Zerlegung durch Hitze I, 478, II, 285; Verarbeitung durch Druckdestillation I, 481; Redestillation I, 476; Untersuchung I, 491; Verland I, 510.  
 Scrubber für Koksofengase II, 70.  
 Sicherheitsbestimmungen für den Transport von flüssigem Ammoniat II, 157.  
 Sicherheitsventile für Theerblasen I, 322; für Ammoniatblasen II, 120.  
 Siedepunkt zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten I, 343.  
 Sodafabrikation in Verbindung mit der Kokerei I, 113; als Ammoniatquelle II, 20.  
 Soft oil I, 349.  
 Soft pitch I, 350.  
 Solid creosote I, 349.  
 Solvent-Naphta I, 686; Verwendung zur Anthracenreinigung I, 443; gegen

- Raphtalinverstopfungen in Gasleitungen II, 287; schwere I, 593.
- Solutol I, 569.
- Solveol I, 569.
- Sojal I, 569.
- Sozjodol I, 569.
- Spezifisches Gewicht, Reductionstabelle für Normaltemperatur I, 701; Vergleichstabelle I, 701.
- Spiritusglühlampe II, 288.
- Spüllauge, Verarbeitung auf Ammoniak II, 22, 191.
- Steinkohle, Entstehung, Eigenschaften, Classification I, 1, II, 270; Constitution I, 4, II, 269; Vorkommen I, 6; Bestandtheile I, 4, 5; Verhalten gegen Salpetersäure I, 4, gegen Brom II, 272; erste Verwendung I, 18; Förderung I, 6, II, 272; Erschöpfung der Lagerstätten I, 7; Destillation auf Theer I, 43, auf Benzol I, 51; Einfluß der Beschaffenheit auf den Theer I, 36; Untersuchung auf Ausbringen an Theer und Ammoniak I, 135; Stickstoffgehalt II, 45; Verhalten des Stickstoffs bei der Destillation II, 51.
- Steinkohlenruß, Ammoniakgehalt II, 79.
- Steinkohlentheer, Bildung bei der trockenen Destillation I, 11; Geschichtliches I, 12, 18; Menge des erzeugten I, 23; aus Gasanstalten I, 24; aus Kokerien I, 27; Einfluß der Temperatur auf die Bildung I, 30; Theorie der Bildung I, 234, II, 281; Einfluß der Kohlenarten I, 36; Vorschläge zur Vermehrung und Verbesserung bei der Leuchtgasfabrikation I, 41; Abcheidung aus dem Leuchtgas I, 43; Gewinnung bei der Koksfabrikation I, 65; aus modificirten Bienenkorböfen I, 72; aus modificirten Coppée-Defen I, 76; aus modificirten Carvès-Defen I, 90; Gewinnung aus Gasgeneratoren I, 114; Gewinnung aus Hohofengasen I, 115; Gewinnung bei der Wassergaserzeugung I, 122; Gewinnung durch pyrogene Zersetzung von Dämpfen I, 124; Zusammensetzung aus Otto-Coppée-Defen I, 87, 109, aus Hüffener-Defen I, 100, aus Jameson-Defen I, 106, aus Carvès-Simon-Defen I, 107, aus Semet-Solvay-Defen I, 109, aus François-Herzoth-Defen I, 112, aus Gasgeneratoren I, 114, aus Hohofengasen I, 121, aus Wassergas I, 123, aus der pyrogenen Zersetzung von Dämpfen I, 127, aus der Leuchtgasfabrikation I, 137; Bedingung für die Bildung aromatischer Bestandtheile I, 134; Bestimmung des Ausbringens aus Kohle I, 135; Theer aus Cannelkohle und Boghead-Mineral I, 37; Theer des Dinsmore-Processes I, 248; Unterschied zwischen Gas- und Koksosentheer I, 32; Bildung aus Kohle durch überhitzten Wasserdampf I, 43; Bewerthung zu verschiedenen Zeiten I, 12; Ursachen der Entwerthung I, 14; Ursachen der Verdickung I, 42; Brennwerth I, 267, II, 282; Verwendung ohne Destillation I, 20, 244, zur Heizung I, 248, zur Kräfteerzeugung I, 271; Vergasung I, 244, zu Conserbirungszwecken I, 272, zur Dachpappenfabrikation I, 274, zur Rußfabrikation I, 284, Verarbeitung durch Destillation mit Dampf I, 302, über freiem Feuer I, 304; Transport I, 298; Aufbewahrung I, 300; Entwässerung I, 305; Vorgängige Reinigung I, 308, II, 282; Untersuchung I, 394, auf Anthracen I, 472, Ueberzicht der Bestandtheile I, 139; s. auch Theer.
- Steinzeug, poröses, Herstellung von I, 592.
- Stuppfett, Gehalt an Anthracen I, 180, Phenanthren I, 185.
- Styrol, Eigenschaften zc. I, 169; Condensation zu hochmolecularen Kohlenwasserstoffen I, 239.
- Succiferen I, 189.
- Sulfidschwefel, Bestimmung im Gaswasser II, 94.
- Superphosphat, Sättigung mit Ammoniak II, 27, 59.
- Synanthren I, 185.

## T.

- Temperatur, in Gasretorten I, 237; in Koksöfen I, 82; Einfluß auf die Zusammensetzung des Steinkohlentheers I, 34; minimale in Ammoniakdampflegmatoren II, 151.
- Tetrahydrotoluol I, 164.
- Tetrahydroxylole I, 166.
- Tetramethylbenzole I, 168.
- Tetramethylnaphthalin II, 279.
- Tetramethylpyridin I, 222.
- Tetramethylthiophene I, 215.
- Theer, destillirter I, 275; präparirter I, 411; Verbrennung auf Ruß I, 284; Verwendung in der Dachpappenfabrikation I, 274; Untersuchung I, 412.
- Theerbasen, Nachweis im Salmiakgeist II, 154.
- Theerbassins, Anlage derselben I, 300.
- Theerblasen, Construction I, 309; stehende I, 312; liegende I, 313; kesselförmige I, 314; Ausrüstung I, 321; Haltbarkeit I, 310; Corrosion I, 324; Beschreibung I, 316; Probiere I, 312; mit Nährwert I, 355; Füllen derselben I, 301; Einmauerung I, 325.
- Theerdestillation, Geschichtliches I, 296; erste I, 296; continuirliche I, 370, II,

283; Betriebsresultate I, 385; schematische Darstellung I, 700.  
 Theerfresol, Eigenschaften I, 199.  
 Theerlade, Herstellung I, 415.  
 Theeröle, Verarbeitung durch Hitze I, 455, 478, II, 278.  
 Theerpumpen I, 301.  
 Theerproducte, Nachweis im Salmiakgeist II, 154.  
 Theerprüfer, Dunge'scher I, 412.  
 Theersäuren, Bestimmung im Kreosotöl I, 506.  
 Thionaphthen, Eigenschaften zc. I, 216.  
 Thiophen, Eigenschaften zc. I, 210; Bestimmung im Benzol I, 651; Entfernung I, 651; Einfluß I, 651.  
 Thiophen, Eigenschaften zc. I, 216.  
 Thiotolene, Eigenschaften zc. I, 212.  
 Thiochwefelsäure, Bestimmung im Gaswasser I, 95, 196.  
 Thiozene, Eigenschaften zc. I, 213.  
 Toluol, Eigenschaften zc. I, 163; Vorkommen im Harzgasstheer und Steinkohlentheer I, 163; Verhalten I, 164; Anforderungen des Handels I, 661.  
 Torf, Gewinnung von Ammoniak II, 37.  
 Transportgefäße für flüssiges Ammoniak II, 157.  
 Tribromphenol, Bildung I, 560.  
 Tribromphenolbrom, Bildung I, 561.  
 Tritresol (Theerfresol), Desinfectionsverth I, 546, 547.  
 Trimethylbenzole, Eigenschaften zc. I, 167; Trennung I, 684.  
 Trimethylglycocoll II, 32.  
 Trimethylnaphthalin, Vorkommen II, 279.  
 Trimethylpyridine I, 222.  
 Trimethylthiophene I, 215.  
 Trinitrometaxylol, Bildung I, 151.  
 Trinitroresorcin aus Steinkohle I, 4.  
 Triphenylbenzol I, 190.  
 Tripyrrol I, 231.  
 Tritienyl I, 216.  
 Tropfapparat für Scrubber II, 72.

## II.

Uebersteigen der Theerblasen, Verhütung I, 358.  
 Ultramarin, Verwendung von Bech I, 403.  
 Undecan, Eigenschaften zc. I, 147.  
 Urgestein, Ammoniakgehalt II, 4.  
 Urin, Zusammensetzung II, 23; Fäulnisproducte II, 23; Verarbeitung auf Ammoniak II, 22, 191.  
 Urstickstoff II, 4.

## B.

Vacuum, Anwendung in der Theerdestillation I, 358; in der Ammoniakgewinnung II, 196.  
 Valphen, Eigenschaften zc. I, 155.  
 Virgin gas liquor II, 50.  
 Viridin, Eigenschaften zc. I, 223.  
 Vorlagen für Theerblasen I, 331.  
 Vorlauf, Grenzen für die Abnahme I, 340; Vergasungsverth I, 383; Eigenschaften und Verarbeitung I, 603; Untersuchung auf Embyproducte I, 684.  
 Vornwärmer in der Theerdestillation I, 330, II, 283.

## B.

Wagenfett aus Schweröl I, 481.  
 Wärme, Ausnutzung bei der Theerdestillation I, 330, 365, bei der Ammoniakfabrikation I, 118.  
 Warmpresse für Kohanthracen und Naphthalin I, 443.  
 Waschöl für Koksogengase, Beschaffenheit I, 58; Regenerirung I, 61.  
 Wasserdampf, Einfluß bei der Vergasung der Steinkohle I, 42, II, 58; zur Destillation von Steinkohle I, 43; Einfluß auf die Bildung von Ammoniak bei der Destillation von Kohle und bituminösen Schiefen II, 60.  
 Wassergas, Herstellung I, 123; Zusammensetzung I, 123; Carburirung I, 123.  
 Wassergasstheer, Gewinnung und Zusammensetzung I, 122.  
 Wasserstoff, Einfluß bei der Kohledestillation II, 58.  
 Wolleabfälle als Ammoniakquelle II, 28, 31.

## X.

Xylenole, Eigenschaften zc. I, 202.  
 Xylole, Eigenschaften zc. I, 164; Reindarstellung der Isomeren I, 653; Bestimmung der Isomeren im Handelsxylole I, 681.

## Y.

Yellow creosote I, 349.

## Z.

Ziegel, Blaudämpfen I, 509.  
 Zuckersfabrikation als Ammoniakquelle II, 32.  
 Zündhölzer, phosphorfreie, Herstellung I, 592.

